



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555626_0006

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an
Gold, Nickel und Eisen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München



vorgelegt von
Peter Heimann
aus
Straubing

München, Juni 1977

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Faessler

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Bross

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1977



INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Zur Theorie der Photoemission	3
2.1 Die Wellenfunktionen	3
2.2 Das Matrixelement bei der Photoemission	6
3. Experimentelles	11
3.1 Apparatur	11
3.2 Probenpräparation	17
3.2.1 Polykristalline Schichten	18
3.2.2 Präparation der Einkristalle	18
4. Ergebnisse	23
4.1 Photoemission aus Gold-Einkristallen	23
4.1.1 Die (111) - Fläche	24
4.1.2 Die (110) - Fläche	41
4.1.3 Die (100) - Fläche	45
4.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse an Gold	48
4.2 Ferromagnetische Metalle	49
4.2.1 Photoemissionsmessungen an Nickel	50
4.2.1.1 Die (111) - Fläche	52
4.2.1.2 Die (100) - Fläche	55
4.2.1.3 Die (110) - Fläche	58
4.2.2 Photoemissionsmessungen an Eisen	61
4.2.2.1 Die (110) - Fläche	63
4.2.2.2 Die (100) - Fläche	67
4.2.2.3 Die (111) - Fläche	69
4.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse an Ni und Fe	71
5. Zusammenfassung	73
Anhang	75
Literaturverzeichnis	83

1. EINLEITUNG

Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften eines Metalls werden wesentlich bestimmt durch die im Bereich des Fermi-niveaus liegenden Energiebänder. Eine genaue Kenntnis der Bandstruktur ist daher von großer Bedeutung. Um die Lage und Form der Bänder in unmittelbarer Nähe des Fermi-niveaus zu erhalten, gibt es einige erfolgreiche Methoden. Die energetisch weiter entfernt liegenden Bänder waren bisher nur indirekt über Messungen zugänglich, die mit der Zustandsdichte in Verbindung gebracht werden konnten. In neuerer Zeit hat sich besonders die Spektroskopie der mit ultravioletterem Licht ausgelösten Photoelektronen (UPS) zu einer Untersuchungsmethode entwickelt, mit der auf sehr direkte Weise diese Bänder vermessen werden können. Am Beginn dieser Entwicklung standen Messungen an polykristallinen Substanzen, die erfolgreich mit einem einfachen Modell der Anregung im Volumen (Drei-Schritt-Modell) erklärt werden konnten (Smith 1974). Messungen an Einkristallflächen zeigten, daß die Energieverteilungen der Photoelektronen stark von deren Austrittswinkel abhängen. Dies führte zur Entwicklung der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie und gab den Anstoß zu neuen theoretischen Arbeiten (Schaich und Ashcroft 1971, Mahan 1970). Da bekannt ist, daß Elektronen mit einer kinetischen Energie von etwa 10 bis 100 eV nur aus einer mittleren Austrittstiefe von wenigen Atomlagen den Kristall verlassen können, wurde versucht, auch die Oberfläche mit in die Rechnungen einzubeziehen, um deren Einfluß auf die Photoemission deutlich zu machen (Feibelman und Eastman 1974, Bross 1976). Prinzipiell scheint es möglich, mit dieser Methode der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie einzelne Energiebänder auszumessen. Besonders einfach ist dies bisher nur an Schichtkristallen durchführbar (Smith et al. 1974, Williams et al. 1975, Turtle et al. 1975). Aber auch an Kristallen mit einer dreidimensionalen Energieabhängigkeit der Bänder lassen sich detaillierte Aussagen machen. Feuerbacher und Christensen haben mit ihren Messungen an Wolfram gezeigt, daß Elektronen, die senkrecht eine niedrig indizierte Einkristallfläche verlassen haben, sehr gut mit der Bandstruktur in dieser Richtung korreliert werden können und sich daraus genaue Daten

über Lage und Dispersion der Bänder gewinnen lassen (Feuerbacher und Christensen 1974).

Mißt man Elektronen, welche die Kristalloberfläche nicht senkrecht verlassen haben, so werden nicht nur Elektronen aus einer bestimmten Richtung der Brillouinzone erfaßt, sondern es können Elektronen aus verschiedenen allgemeinen Punkten der Brillouinzone zu einem Spektrum beitragen. Die so gewonnenen Spektren sind reich an Information, können aber bisher nicht befriedigend erklärt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird über Messungen an Gold-Einkristallen berichtet, an denen besonders die bei der Photoemission auftretenden Mechanismen studiert werden können. Es wurden im allgemeinen nur Elektronen analysiert, welche die Kristalloberfläche senkrecht verlassen haben. Das Experiment hat gezeigt, daß sich die Spektren einer bestimmten Richtung in der Brillouinzone zuordnen lassen. An der Au (111)-Fläche konnten auch Elektronen gemessen werden, die nicht senkrecht zur Oberfläche emittiert wurden. Besonders an der (110)-Fläche zeigte es sich, welchen Einfluß die Oberfläche auf die gemessenen Spektren hat. Es wurde außerdem erstmals an Gold ein Oberflächenzustand identifiziert, dessen Dispersion angegeben wird. Die Lage der d-Bänder wird ebenfalls bestimmt.

Mit den an Gold gewonnenen Ergebnissen wird versucht, die Photoemission aus den ferromagnetischen Metallen Nickel und Eisen zu deuten und zu untersuchen, ob sich diese mit dem "SSW"-Modell (Slater 1936, Stoner 1936, Slater 1953, Wohlfarth 1938, Wohlfarth 1953) des Bandmagnetismus in Einklang bringen lassen. Es wird versucht, mit dieser Methode direkte Aussagen über die austausch aufgespaltenen Bänder zu gewinnen und die Lage der Zustandsdichtemaxima der Majoritätsspinelekttronen zu bestimmen.

2. ZUR THEORIE DER PHOTOEMISSION

Ein Photoemissionsexperiment ist im Prinzip einfach. Ein mit ausreichender Energie auf einen Festkörper fallendes Photon wird absorbiert und dabei ein Elektron über das Vakuumniveau angeregt. Das Elektron hat damit die Möglichkeit, den Festkörper zu verlassen. Lange Zeit wurde dieser Prozeß mit dem sogenannten "Drei-Stufen-Modell" beschrieben (Spicer 1958, Kane 1962). Hierbei betrachtet man die Anregung des Elektrons, den Transport zur Oberfläche und den Austritt durch die Oberfläche als getrennte Mechanismen. Zur Beschreibung der elektronischen Zustände geht man von einem unendlich ausgedehnten Medium mit Translationssymmetrie in den drei Raumrichtungen aus. Mit der fortschreitenden experimentellen Entwicklung und der zugänglichen Parameter wie Photonenenergie, Polarisierung und Einfallswinkel des Lichts, Oberflächenbeschaffenheit der Probe, Austrittswinkel der Elektronen und deren Spinpolarisation hat sich gezeigt, daß dieses "Drei-Stufen-Modell" die Experimente nicht mehr befriedigend beschreibt. Außerdem ist schon lange bekannt, daß die mittlere Streuweglänge der Elektronen bei kinetischen Energien von 10 bis 50 eV nur wenige Atomlagen beträgt. Es stellt sich damit die Frage, inwieweit die elektronischen Zustände mit Hilfe eines in drei Raumrichtungen unendlich ausgedehnten Mediums überhaupt beschrieben werden können, oder ob die Oberfläche mit in die Rechnung einbezogen werden muß. In neuerer Zeit sind Arbeiten erschienen, in denen die Gegenwart der Kristalloberfläche berücksichtigt ist und die erwarten lassen, die bei der Photoemission auftretenden Erscheinungen prinzipiell zu verstehen (Feibelman und Eastman 1974, Bross 1976). Die im folgenden verwendeten Formeln sind von Bross in einer Vorlesung angegeben worden (Bross 1976).

2.1 Die Wellenfunktionen

Bei der Berechnung der Wellenfunktionen und der Energieeigenwerte ist es von großem Vorteil, einen unendlich ausgedehnten Kristall annehmen zu können. Dieser Vorteil der Translations-

Das führt zur Lösung

$$U(\vec{\xi}, z) = \alpha_{\vec{\xi}} \theta(q' \frac{z}{\xi}) e^{z q' \frac{z}{\xi}} + \theta(q \frac{z}{\xi}) (\beta_{\vec{\xi}} e^{i z q \frac{z}{\xi}} + \gamma_{\vec{\xi}} e^{-i z q \frac{z}{\xi}})$$

$$q_{\vec{\xi}} = \sqrt{(\vec{k}_n + \vec{\xi})^2 - E} \quad ; \quad q_{\vec{\xi}} = \sqrt{E - (\vec{k}_n + \vec{\xi})^2} .$$

Die Gesamtzahl der Lösungen sei N. Der Fall $E < (\vec{k}_n + \vec{\xi})^2$ soll (N- φ) mal erfüllt sein. Durch die θ -Funktion wird der zweite Teil der Summe Null, und wir erhalten nur exponentiell abfallende Lösungen mit (N- φ) Parameter α . Im Fall $E \geq (\vec{k}_n + \vec{\xi})^2$ verschwindet der erste Teil der Summe, und es bleiben in positiver und negativer z-Richtung laufende ebene Wellen mit φ Parametern β und γ . Diese Lösungen seien im folgenden durch $\vec{\xi}_j$, $j = 1 \dots \varphi$ gekennzeichnet.

Im Gebiet II ist das Potential z-abhängig, und wir müssen die Differentialgleichung numerisch zu lösen versuchen. Wir definieren den Vektor

$$\underline{S}(z) = (\dots U(\vec{\xi}, z), \dots, \dots \frac{\partial U(\vec{\xi}, z)}{\partial z} \dots)$$

und eine Ausbreitungsmatrix $\underline{P}(z, z')$ mit der Eigenschaft

$$\frac{\partial \underline{P}(z, z')}{\partial z} = \underline{A}(z) \underline{P}(z, z')$$

$$\underline{A}(z) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \epsilon + V & 0 \end{pmatrix} ; \quad \begin{aligned} V_{\vec{\xi}_n, \vec{\xi}_m} &= V(\vec{\xi}_n - \vec{\xi}_m, z) \\ \epsilon_{\vec{\xi}_n, \vec{\xi}_m} &= \delta_{\vec{\xi}_n, \vec{\xi}_m} (E - (\vec{k}_n + \vec{\xi}_n)^2) . \end{aligned}$$

Wir erhalten damit die Lösung an der Stelle z_{s-}

$$\underline{S}(z_{s-}) = \underline{P}(z_{s-}, z_{-\infty}) \underline{S}(z_{-\infty}) .$$

Im Gebiet III hat der Kristall die volle Periodizität in den drei Raumrichtungen. Infolge der Begrenzung erhalten wir im allgemeinen Lösungen mit einem komplexen $k_{\perp}$ ($\vec{k} = (\vec{k}_n, k_{\perp})$):

$$\underline{S}(z) = \sum_{\nu=1}^{2\sigma} \alpha_{\nu} b_{\nu}(z) + \sum_{\mu=1}^{N-6} b_{2\sigma+\mu} b_{2\sigma+\mu}(z) .$$

$2(N - \sigma)$ Lösungen sollen ein komplexes $k_{\perp}$ haben. Dann bleiben σ Lösungen mit einem reellen $k_{\perp}$, die den normalen Blochlösungen entsprechen.

Die verschiedenen Gebiete müssen durch Stetigkeitsbedingungen der Wellenfunktionen und deren Ableitungen angepaßt werden. Es bleiben jedoch $\gamma + \sigma$ freie Parameter übrig. Im Falle $\gamma = 0$ haben wir gebundene Lösungen, die im Außenraum exponentiell abfallen. Im Kristallinneren treten sowohl gedämpfte als auch ungedämpfte Blochzustände auf. Ist auch $\sigma = 0$, dann fallen die Lösungen ebenfalls im Innenraum exponentiell ab, und wir bekommen nur diskrete Werte für E und $k_{\perp}$. Diese Zustände sind nur an der Oberfläche lokalisiert und können als Oberflächenzustände bezeichnet werden.

Wird die Energie größer als $(\vec{k}_{\parallel} + \vec{g})^2$, so bekommen wir im Außenraum γ Lösungen mit ein- und auslaufenden ebenen Wellen. Die Gesamtlösungen entsprechen dann den Endzuständen der Photoemission. Es ist vorteilhaft, nur die einlaufenden Lösungen zu betrachten, weil in diesem Fall nur eine Lösung zum Photostrom beiträgt. Diese sind aber gerade die konjugiert komplexen Lösungen eines normalen LEED (low energy electron diffraction) Problems. Ist ebenfalls $\sigma = 0$, so sind im Kristallinneren nur gedämpfte Zustände möglich, was im LEED-Fall einer Totalreflexion entsprechen würde. Wenn $\sigma \neq 0$ ist, können sowohl gedämpfte als auch ungedämpfte Blochzustände vorkommen.

2.2 Das Matrixelement bei der Photoemission

Durch die störungstheoretische Behandlung der Photoemission mit dem Störoperator des elektromagnetischen Feldes in Dipolnäherung

$$H' = -\frac{e}{2mc} (\vec{A}(\vec{r}, t) \vec{p} + \vec{p} \vec{A}(\vec{r}, t))$$

erhalten wir folgenden Ausdruck für den Photostrom bei geeigneter Wahl der Koordinaten:

$$\frac{\partial^2 J(\vartheta, \varphi, E_f)}{\partial \Omega \partial E_f} = 2 \left(\frac{e}{4\pi\hbar c} \right)^2 \frac{|\vec{p}_i|^2}{\hbar m} \sum_i \sum_j |\mathbf{M}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega);$$

$$\vec{p} = \frac{\vec{k}_n + \vec{g}_j}{-\sqrt{(2m/\hbar^2)(E_f - (\vec{k}_n + \vec{g}_j)^2)}}$$

$$M = \int d^3r \phi^*(\vec{k}_n^f, \vec{g}_j, E_f) \left(\frac{1}{2} \hat{A}(\vec{r}) \vec{p} + \frac{1}{2} \vec{p} \hat{A}(\vec{r}) \right) \phi_{\nu_i}(\vec{k}_n^i, E_i) .$$

Die Summe über i läuft über alle möglichen Anfangszustände. Zum Photostrom tragen nur φ linear unabhängige Lösungen bei, die mit $\phi(\vec{k}_n^f, \vec{g}_j, E_f)$, $j = 1 \dots \varphi$ bezeichnet seien. Durch Vernachlässigung lokaler Feldkorrekturen bekommen wir für das Vektorpotential an der Stelle $z=0$:

$$\hat{A}_{\text{cryst}}(\vec{r}) = D \hat{A}_{\text{vac}}(\vec{r}) \quad ; \quad D_{\perp} = 2\mu/(n - ik + \mu) .$$

Unter der Annahme, daß die räumliche Variation des Vektorpotentials nur gering ist (im Vergleich mit der Austrittstiefe der Elektronen) erhalten wir

$$\hat{A}_{\text{cryst}} = \text{const.} = \vec{a} A_{\text{cryst}} \quad ; \quad |\vec{a}| = 1$$

mit dem Polarisationsvektor $\vec{a} = (\vec{a}_n, a_z)$. Damit wird der Ausdruck für das Matricelement, wenn noch die gemischte Darstellung für die Wellenfunktionen benützt wird:

$$M = \delta_{\vec{k}_n^i, \vec{k}_n^f} \delta_{\vec{g}_j^i, \vec{g}_j^f} \int_{-\infty}^{\infty} dz U^*(\vec{k}_n, \vec{g}_j, E_f, \vec{g}, z) \underline{Q} U(\vec{k}_n, E_i, \vec{g}, z)$$

$$\underline{Q} = \hbar(\vec{k}_n + \vec{g}) \vec{a}_n + \frac{\hbar}{i} a_z \frac{\partial}{\partial z} .$$

Als Ergebnis dieser Umformung ergibt sich, daß bei der Photoemission die Parallelkomponente des Wellenvektors erhalten bleibt, wobei es keine Rolle spielt, ob die beteiligten Zustände reinen Blochcharakter haben oder nicht.

Wie sich die im allgemeinen komplexe senkrechte Komponente des Wellenvektors verhält, erkennt man, wenn man folgende Annahmen

über die Wellenfunktionen macht. Im Anfangszustand haben wir nur gedämpfte Lösungen im Außenraum (Fall $\varphi = 0$) und die Lösungen im Kristallinneren seien mit $1 \dots \sigma_i$ durchnummeriert. Es existieren also σ_i Lösungen mit Gruppengeschwindigkeiten in negativer z-Richtung und σ_i Lösungen mit Gruppengeschwindigkeiten in positiver z-Richtung. Von den letzteren wählen wir immer nur eine aus: $\alpha_{\sigma_i+\nu}(\lambda) = \delta_{\nu\lambda}$; $\nu = 1 \dots \sigma_i$. Dies ist ohne weiteres möglich, da σ_i freie Parameter zur Verfügung stehen. Von den Endzuständen (Fall $\varphi \neq 0$), die von $1 \dots \sigma_f$ durchnummeriert seien, nehmen wir inverse LEED-Funktionen durch die Wahl $\alpha_{\sigma_f+\nu} = 0$; $\nu = 1 \dots \sigma_f$ und erhalten damit folgende Wellenfunktionen:

Anfangszustände:

$$\phi(\vec{k}_n, E, \lambda) = C(\vec{k}_n, E, \lambda) \sum_{\nu=1}^{N+\sigma_i} \alpha_{\nu}(\vec{k}_n, E, \lambda) \beta_{\nu}(\vec{k}_n, E, \lambda)$$

Endzustände:

$$\phi(\vec{k}_n, \vec{g}_j, E) = \sum_{\nu=1}^{N+\sigma_f} \alpha_{\nu}(\vec{k}_n, \vec{g}_j, E) \beta_{\nu}(\vec{k}_n, E)$$

C = Normierungskonstante.

Durch Zerlegung der Integration über z in zwei Anteile erhalten wir für das Matrixelement

$$M = M_S + M_B = \int_{-\infty}^{z_{s-}} \dots + \int_{z_{s-}}^{\infty} \dots$$

Durch Vernachlässigung des Anteils M_S ergibt sich:

$$M(\vec{k}_n^i = \vec{k}_n^f) = |f| \sum_{\mu=1}^{N+\sigma_f} \sum_{\nu=1}^{N+\sigma_i} \alpha_{\mu}^* \alpha_{\nu} C \sum_{\vec{g}} \int_{z_{s-}}^{z_{s+}} \frac{1}{Q} \ell_{\mu}^*(\vec{n}(\vec{k}_n + \vec{g})) \vec{a}_n + \\ + \frac{\hbar}{1} a \frac{\partial}{\partial z} \beta_{\nu} dz \Delta_{\mu\nu}$$

$$\Delta_{\mu\nu} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{e^{iN/Q(k_{\perp}^{\nu}(E_1) - k_{\perp}^{\mu}(E)^* + i\kappa)} - 1}{e^{i/Q(k_{\perp}^{\nu}(E_1) - k_{\perp}^{\mu}(E)^* + i\kappa)} - 1}$$

$1/Q$ ist der Abstand zweier benachbarter Netzebenen parallel

zur Oberfläche. Setzt man M in die Gleichung für den Photo-strom ein, so erkennen wir, daß diese äquivalent zu dem Drei-Schritt-Modell ist. Die $\alpha_\mu^* \alpha_\nu$ können als Tunnelwahrscheinlichkeiten interpretiert werden. In der obigen Gleichung ist auch eine Dämpfung κ der elektromagnetischen Welle berücksichtigt. Nehmen wir an, daß $\kappa = 0$ ist und im wesentlichen nur Blochzustände an dem Übergang beteiligt sind ($\text{Im}(k_\perp) = 0$), so erhalten wir:

$$\Delta_{\mu\nu} = \pi Q \delta(k_\perp^\nu(E_i) - k_\perp^\mu(E_f)) .$$

Wir haben also neben der Erhaltung der Parallelkomponente des Wellenvektors in diesem Fall auch eine Erhaltung der senkrechten Komponente und sprechen von einem direkten, im reduzierten Bandschema betrachtet, auch von einem senkrechten Übergang. Im allgemeinen Fall ($\text{Im}(k_\perp) \neq 0$), wenn auch gedämpfte Blochzustände und Oberflächenzustände bei einem Übergang berücksichtigt werden müssen, erhalten wir:

$$\Delta_{\mu\nu} = (e^{i/Q(k_\perp^\nu(E_i) - k_\perp^\mu(E_f) + i\kappa)} - 1)^{-1} .$$

Durch Entwicklung der Exponentialfunktion bekommen wir:

$$\Delta_{\mu\nu} = 1/i \quad Q / ((k_\perp^{i'} - k_\perp^{f'}) + i(\kappa + k_\perp^{i''} + k_\perp^{f''}))$$

$$k_\perp = k_\perp^i + i k_\perp^{i''}$$

$$\Delta_{\mu\nu}^2 = Q^2 / ((k_\perp^{i'} - k_\perp^{f'})^2 + (\kappa + k_\perp^{i''} + k_\perp^{f''})^2)$$

$$= \pi Q^2 / |\kappa + k_\perp^{i''} + k_\perp^{f''}| \quad \delta(k_\perp^{i'} - k_\perp^{f'}) \quad ; |k_\perp| \ll |\vec{k}_n| .$$

Auch in diesem Fall bleibt eine Erhaltung der Realteile der senkrechten Komponenten des Wellenvektors bestehen, solange die Imaginärteile und die Dämpfung der elektromagnetischen Welle klein bleiben. Ist dies jedoch nicht der Fall, so wird diese Auswahlregel gelockert und es werden auch sogenannte

indirekte Übergänge möglich.

Zusammenfassend kann man sagen: Sind an einem Übergang im wesentlichen nur ungedämpfte Zustände beteiligt, so haben wir eine Erhaltung des gesamten Wellenvektors und sprechen von direkten Übergängen. Zur Identifizierung eines solchen direkten Überganges können wir die reelle Bandstruktur des Volumens benutzen. In den Spektren lassen sich diese Art von Übergängen dadurch erkennen, daß sie sich auf charakteristische Weise mit der anregenden Photonenenergie verschieben. Die Intensitäten müssen mit der oben beschriebenen Theorie berechnet werden. Sind bei einem Übergang auch gedämpfte Zustände beteiligt, so haben wir keine scharfe Auswahlregel für den Wellenvektor und es werden auch indirekte Übergänge möglich. Für die Identifizierung derartiger Übergänge benötigen wir die komplexe Bandstruktur. In den Spektren lassen sie sich dadurch erkennen, daß die energetische Lage der Strukturen unabhängig von der Photonenenergie ist.

3. EXPERIMENTELLES

3.1 Apparatur

Für die Zeit, die verstreicht, bis eine einmal saubere Oberfläche wieder mit einer einatomaren Gasschicht bedeckt ist, nimmt man etwa $2 - 3 \cdot 10^{-6} / p$ (sec) an, (p =Druck in Torr), vorausgesetzt, daß jedes Molekül, das auf die Oberfläche trifft, auch dort haften bleibt. Da mit einer Meßzeit von einigen Stunden gerechnet werden muß, braucht man ein Vakuum von einigen 10^{-10} Torr. Aus diesem Grund müssen Photoemissionsexperimente in einer Ultrahochvakuum-Apparatur ausgeführt werden.

Eine genaue Beschreibung der Apparatur findet man in Neddermeyer et al. (1974, 1976). Hier soll nur noch einmal auf die wesentlichen Bestandteile eingegangen werden. Die Vakuumkammer des Analysators wurde von der Firma RIBER (Frankreich) hergestellt. Mit den verwendeten Pumpen, einer Ionengetterpumpe, einer Turbomolekularpumpe und einem Titanverdampfer, kann ein Vakuum von $8 \cdot 10^{-11}$ Torr erreicht werden. Bei den Messungen beträgt das Vakuum durch den Zulauf von Edelgasen aus der Gasentladungslampe etwa $2 - 3 \cdot 10^{-10}$ Torr. Die Proben werden in einer getrennten Präparationskammer aufbereitet und können durch ein Ganzmetallventil in die Analysatorkammer geschleust werden. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß der Probenwechsel relativ schnell durchführbar ist, da nur jeweils die Präparationskammer ausgeheizt werden muß. Ein Ausheizzyklus der Analysatorkammer würde etwa eine Woche in Anspruch nehmen. Außerdem werden die empfindlichen Teile, wie Multiplier und Analysator geschont.

Der Analysator besteht aus zwei sphärischen Flächen mit einem mittleren Radius von ca. 110 mm. Die Kugelflächen sind aus Glaskeramik (Zerodur der Fa. Schott) hergestellt und mit einer Chrom- und Goldschicht bedampft. Der Abstand zwischen den Flächen wird ebenfalls mit Abstandsstücken aus Glaskeramik fixiert. Die Genauigkeit der Radien beträgt wenige μm . Der große Radius und die Genauigkeit der Flächen ergeben eine bisher beste Auflösung des Analysators von nur wenigen meV, gemessen an dem

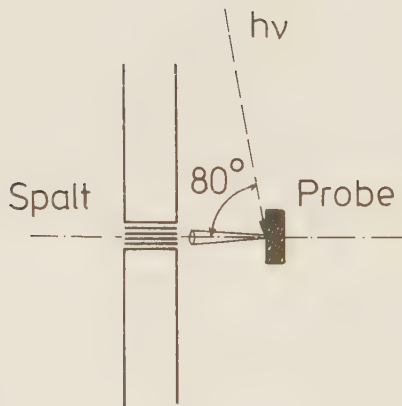


Abb. 1: Schematische Darstellung der Probenanordnung. Der Lichteinfallswinkel beträgt gemessen zur Probennormalen 80° . Die Elektronen werden senkrecht zur Probenoberfläche abgenommen.

Ar $2p_{1/2}$ - $2p_{3/2}$ -Dublett. Die Magnetfelder werden durch Verwendung von ausgesuchten unmagnetischen Materialien und durch eine doppelte Mumetallabschirmung bis auf wenige mOe reduziert. Die Auflösung kann durch Verändern der Breite der Ein- und Austrittsspalte variiert werden und ist für die Messungen an den Einkristallflächen aus Intensitätsgründen bei einer Durchlaßenergie von 17 eV auf ca. 60 meV eingestellt.

Zur Erzeugung der monochromatischen Ultraviolettstrahlung dient eine Kaltkathoden-Gasentladungslampe in Ultrahochvakuum-Ausführung. Als Lichtleiter wird ein Kapillarensystem verwendet. Um den Druckunterschied von ca. 1 Torr in der Lampe und 10^{-10} Torr in der Analysatorkammer aufrechtzuerhalten, wird eine doppelte Druckstufe benötigt. Für die Entladung stehen die Gase Argon, Neon und Helium zur Verfügung, wobei im wesentlichen die Resonanzstrahlungen von 11,83, 16,85 bzw. 21,22 eV entstehen.

Die Proben werden mittels eines Transfermechanismus vor den Analysatorspalt gefahren. Die Geometrie ist in Abb. 1 wiedergegeben. Der Abstand der Probe vom Spalt beträgt ca. 17 mm, der Einfallswinkel des Lichts bezüglich der Probennormalen ca. 80° . Die Elektronen werden senkrecht zur Probenoberfläche abgenommen, der Öffnungswinkel beträgt $\pm 5^\circ$.

Zur Erzeugung polykristalliner Schichten stehen zwei Aufdampfquellen zur Verfügung. Dickere Schichten lassen sich durch Verdampfung aus einem direkt geheizten Wolframschiffchen herstellen. Für kleinere Aufdampfraten wird eine Elektronenstrahl-Verdampfungsquelle verwendet, bei der direkt von der Spitze eines Metalldrahtes Material verdampft werden kann. Die Aufdampfraten und die Schichtdicken sind durch einen Schwingquarzmonitor ständig kontrollierbar. Damit ist es möglich, Schichtdicken im Monolagenbereich zu präparieren.

Zum Tempern der Proben ist ein Ofen in die Präparationskammer eingebaut, mit dem Temperaturen bis zu 600° C erreicht werden können.

Mit dieser Anordnung wurden die meisten der hier beschriebenen Messungen ausgeführt. In den letzten Jahren hat sich jedoch herausgestellt, daß es für bestimmte Fragestellungen von Vorteil ist, den Abnahmewinkel⁺⁾ der Elektronen zu verändern (Smith

⁺⁾ Im englischen Sprachgebrauch als "take-off-angle" bezeichnet.

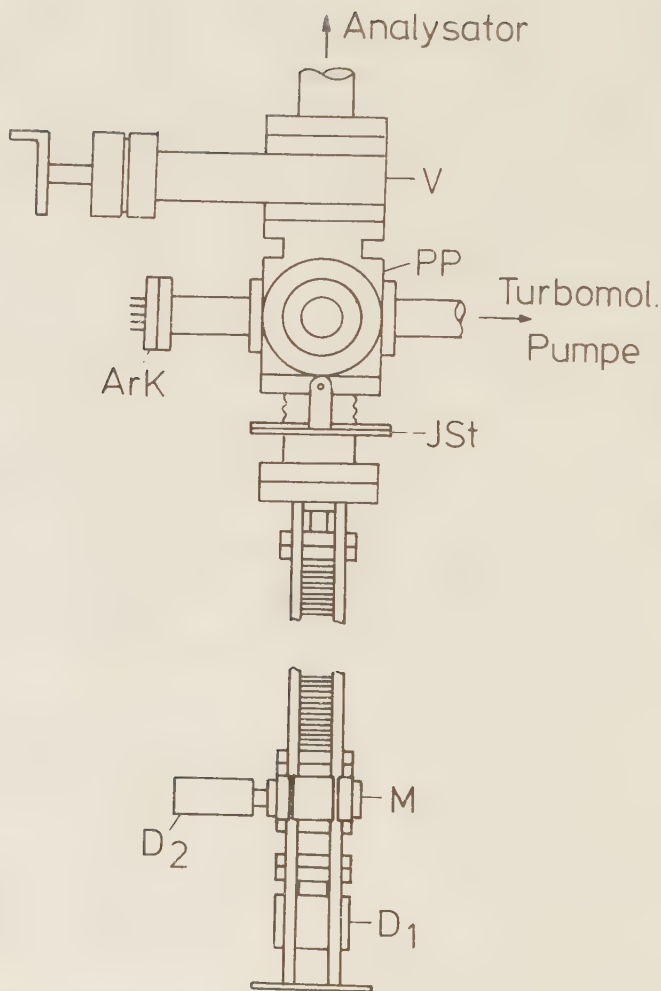


Abb. 2: Schematische Darstellung des Manipulators. V Durchgangsventil, PP Probenpräpatationskammer, ArK Argonionenkanone, Jst Justierstück, M Manipulator, D_1 und D_2 Drehdurchführungen zur polaren und azimuthalen Drehung der Probe.

et al. 1974, Williams et al. 1975, Egelhoff et al. 1975, Willis et al. 1976, Turtle et al. 1975). Aus konstruktiven Gründen war es nicht möglich, den Analysator um die Probe zu bewegen. Es blieb daher nur die Möglichkeit, die Probe bei fester Geometrie des einfallenden Lichts und des Analysators zu drehen. Der hierfür entwickelte Manipulator läßt eine Variation des polaren und des azimuthalen Winkels zu. Die Anordnung ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Mit dem Ventil V läßt sich die Probenpräparationskammer PP einschließlich dem anschließenden Justierstück JSt und dem Manipulator M von der Analysatorkammer abtrennen. Der Manipulator kann mittels Kugelhülsen auf gehärteten Edelstahlwellen bewegt werden und ist mit dem Justierstück durch einen Membranbalg verbunden. Mit den beiden Drehdurchführungen D_1 und D_2 können der polare und azimuthale Winkel der Probe verändert werden. Benützt man nur die Drehdurchführung für den polaren Winkel, so kann statt der Durchführung D_1 entweder eine Heizung oder eine Kühlung für die Probe eingebaut werden.

An der Probenpräparationskammer ist die Argonionenkanone ArK angeflanscht. Sie dient zur Reinigung der Einkristallflächen und ist mittels eines Ultrahochvakuum-Dosierventils an eine Argonflasche angeschlossen. Über ein Kreuzstück können durch dieses Dosierventil auch andere Gase eingelassen werden, so daß ebenfalls definierte Gasbedeckungen reiner Einkristallflächen untersucht werden können. Gleichzeitig mit dem Einbau des Manipulators wurde die Winkelauflösung des Analysators durch einen neuen Sollerspalt von ca. $\pm 5^\circ$ auf ca. $\pm 2^\circ$ verbessert. Ebenfalls neu installiert wurde eine Elektronenkanone, mit der die Probenoberfläche unter streifendem Einfall beschossen werden kann. Die kommerziell erhältliche Kanone besitzt eine Oxidkathode und zwei senkrecht zueinander stehende Ablenkplattenpaare, mit deren Hilfe eine genaue Justierung des Strahls vorgenommen werden kann. Hiermit ist es möglich, die Reinheit der Probenoberflächen mittels der Auger-Spektroskopie zu kontrollieren.

Ein Prozeßrechner PDP 11/10 der Fa. Digital Equipment ist der zentrale Teil der Datenerfassungsanlage. Mit dessen Hilfe

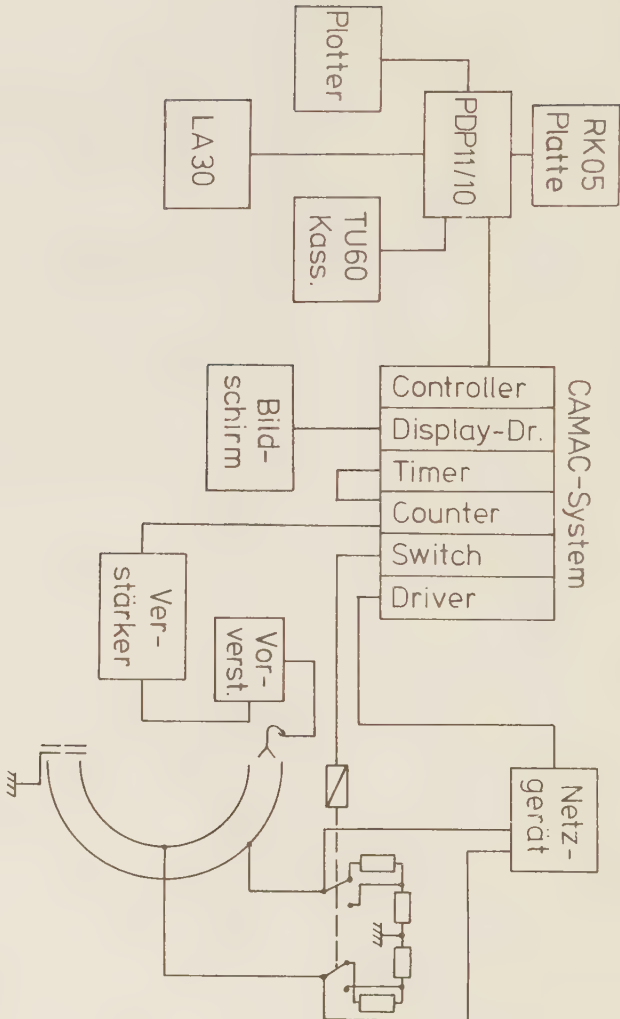


Abb. 3: Schematische Darstellung des Datenerfassungssystems

wird der gesamte Meßablauf gesteuert. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 3 wiedergegeben. An den Rechner sind angeschlossen: Ein Fernschreiber LA 30 als Befehlsein- und Ausgabegerät, ein Doppelkassettenlaufwerk TU 80, ein Plattenlaufwerk RK 05, ein digitaler Plotter HP 7210a (Hewlett Packard) und ein CAMAC-System. Mit einem Meßprogramm wird ein programmierbares Netzgerät angesprochen, welches die an den Analysatorhalbkugeln anliegende Spannung erzeugt. Der Timer öffnet während einer wählbaren Zeit den Zähler, und die vom Verstärker, Vorverstärker und dem Channeltron kommenden, verstärkten Impulse werden gezählt. Die laufende Messung wird durch einen Displaydriver auf einem Oszillographenschirm wiedergegeben und läßt sich dadurch ständig kontrollieren. Nach Beendigung der Messung wird das Ergebnis auf der Platte abgespeichert und vom Plotter gezeichnet. Zur Sicherung der Daten können die Meßkurven auch auf Kassetten geschrieben werden. Mit dem Switchregister wird ein Spannungsteiler umgeschaltet, dessen Größe vom Spannungsbereich des programmierbaren Netzgerätes abhängig ist. Die Weiterverarbeitung der Daten geschieht ebenfalls mit dem Prozeßrechner. Alle später gezeigten Meßkurven wurden bezüglich der Transmission des Analysators korrigiert. Ebenfalls berücksichtigt wurde der Dublettcharakter der Neon- und Argonstrahlung.

3.2 Probenpräparation

Bei den hier verwendeten Photonenenergien erhält man Elektronen mit einer maximalen kinetischen Energie von ca. 17 eV. Von diesen Elektronen weiß man, daß sie aus einer Tiefe von nur wenigen Atomlagen kommen. Aus diesem Grund müssen an die Sauberkeit der Oberflächen besondere Anforderungen gestellt werden. Um bei Einkristallen die Geometrie der Oberflächen nicht zu zerstören, müssen schonende Verfahren zur Präparation angewendet werden.

3.2.1 Polykristalline Schichten

Die Aufdampfschichten von Nickel und Eisen wurden im Ultra-hochvakuum hergestellt. Von einem Draht der Reinheit 99,997 % bei Ni und 99,998 % bei Fe wurde durch Fokussierung eines Elektronenstrahls auf dessen Spitze Metall verdampft. Auf diese Weise konnten auf eine Unterlage aus Silberblech Schichten von 200 bis 300 Å Dicke hergestellt werden. Der Druck in der Präparationskammer stieg während des Aufdampfens bis auf einige 10^{-9} Torr an. Sofort nach Fertigstellung der Schicht wurden die Proben in die Analysatorkammer transferiert, wo sie vor einer Wiederbedeckung durch Fremdatome gesichert waren. Die ersten Schichten zeigten jedoch noch Verunreinigungen durch Sauerstoff. Nach mehrmaligem Wiederholen des Aufdampfverfahrens konnten schließlich Schichten hergestellt werden, die als rein anzusehen waren.

3.2.2 Präparation der Einkristalle

Zur Verwendung kamen hauptsächlich kommerzielle Einkristalle der Reinheit

Au 99,999 %

Ni 99,995 %

Fe 99,9+ %

in Form zylindrischer Stangen mit einem Durchmesser von 1/4 bis 1/2 Zoll. Mit einer Laue-Rückstrahlkamera wurden die Kristalle zunächst mit einer Genauigkeit von ca. 1° in der gewünschten Richtung orientiert. Anschließend wurden mit einer Funkenerosionssäge Scheiben von 2 - 3 mm Dicke abgeschnitten, welche geätzt und nochmals auf ihre Orientierung hin überprüft wurden. Nach dem anschließenden mechanischen Polieren mit Diamantpasten bis zu einer Feinheit von $0,5 \mu\text{m}$ waren die Oberflächen der Kristalle spiegelnd blank. Die Au (111) - Kristalle wurden mechanisch nicht behandelt, sondern nur mit der Funkenerosionsscheibe planiert. Diese Prozedur ergab zwar keine

spiegelnde Oberfläche, war aber weitaus schonender. Um nach der mechanischen Politur bzw. der Planierung die restlichen zerstörten Oberflächenschichten abzutragen, mußten die Proben kurz vor dem Einbringen in das Vakuum elektropoliert werden (Tegart 1959). Hierbei haben sich folgende Verfahren bewährt:

Gold:

Elektrolyt: 34 g KCN, 7,5 g $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 7,5 g $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$,
7 cm³ H_3PO_4 , 2 cm³ NH_4OH , 1000 cm³ H_2O dest.

Kathode: V2A

Spannung: 8 - 9 V

Stromdichte: 500 - 700 mA/cm²

Die Dauer der Behandlung hängt von der Rauigkeit der Oberfläche ab. Nach 1 - 2 Stunden konnten immer gute, spiegelnde Oberflächen erzielt werden. Nach einer derartigen Zeit ist man dann auch sicher, alle zerstörten Schichten abgetragen zu haben.

Nickel:

Elektrolyt: H_2SO_4 + H_2O (1:1)

Kathode: Nickelblech

Spannung: Muß mittels einer Strom-Spannungskurve eingestellt werden. Diese Kurve enthält Plateaus, in denen ein Elektropolieren stattfindet; anderenfalls wird der Kristall geätzt.

Stromdichte: siehe Spannung

Das Elektropolieren von Ni-Einkristallen ist problematisch, da unter äquivalenten Bedingungen einmal spiegelnde und einmal matte Oberflächen resultieren können. Die matten Flächen müssen wieder mechanisch poliert und anschließend elektropoliert werden. Eine Zeitdauer von einer halben Stunde für die Elektropolitur hat sich als ausreichend erwiesen.

Eisen:

Elektrolyt: CrO_3 (Chrom(VI)oxyd) in Wasser (70 % Lösung),
Essigsäureanhydrid, H_2O (Verhältnis 7:2:1)

Kathode: V2A

Spannung: ca. 30 V

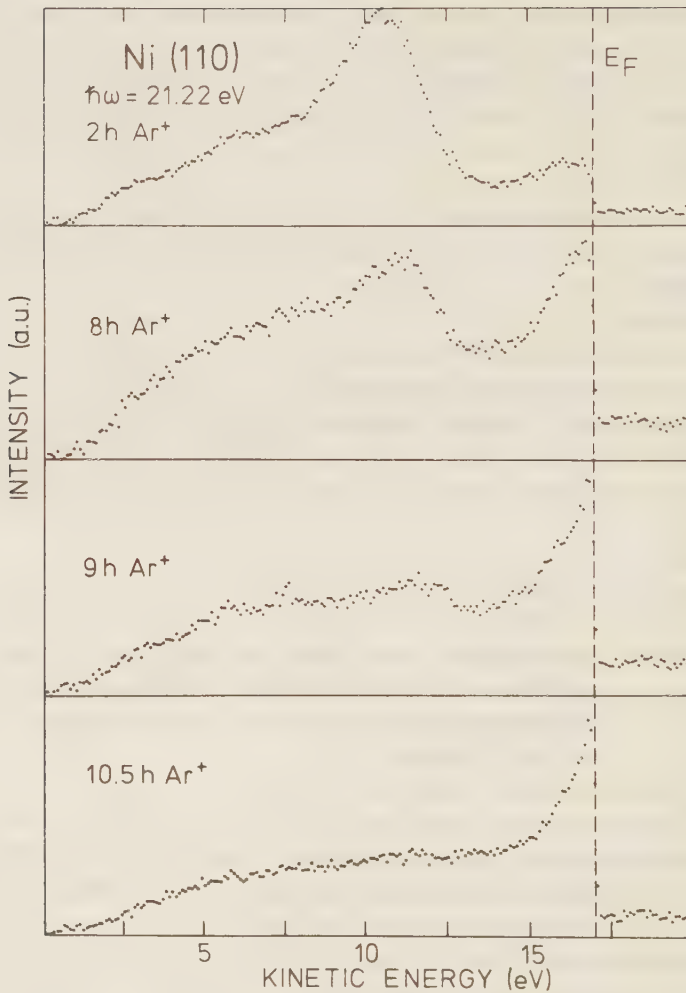


Abb. 4: Energieverteilungen der an einer Ni (110)-Fläche gemessenen Photoelektronen als Funktion der Argonionenbeschußdauer (Photonenenergie 21,22 eV). Das breite Maximum bei ca. 11 eV wird durch eine Sauerstoffverunreinigung der Probenoberfläche verursacht.

Stromdichte: ca. 2 A/cm^2

Dieses Verfahren ist unproblematisch und ergibt gute spiegelnde Oberflächen. Eine Dauer von einer halben Stunde erwies sich als ausreichend.

Nach dem Elektropolieren wurden die Kristalle gewaschen und getrocknet, wobei darauf geachtet werden mußte, daß keine Berührung der Oberflächen mehr stattfand. Nach der anschließenden Montage auf dem Kristallhalter konnten sie in die Probenpräparationskammer eingebracht werden.

In der oben beschriebenen Weise behandelte Einkristallproben zeigten alle ein ähnliches Photoemissionsspektrum, welches durch zwei breite Maxima charakterisiert war. Dies läßt darauf schließen, daß in allen Fällen eine mehrere Atomlagen dicke Verunreinigungsschicht adsorbiert war. Als beste Methode, diese Kontaminationsschichten zu entfernen, hat sich der Beschuß der Oberflächen mit Argonionen erwiesen. Eine zu diesem Zweck konstruierte Argonionenkanone liefert Ionen von ca. 600 eV Energie bei einer Stromstärke von einigen $\mu\text{A/cm}^2$. Die durch das Ionenbombardement entstehenden Beschußschäden mußten durch Tempern der Kristalle wieder ausgeheilt werden. Ein Beispiel für einen derartigen Reinigungsprozeß ist in der Abb. 4 wiedergegeben. Es handelt sich hierbei um eine Ni (110) - Fläche, die mit einer Photonenenergie von 21,22 eV angeregt worden ist. Nach einem achtstündigen Bombardement mit zwischenzeitlichem Tempern ist immer noch ein starker Anteil der Emission von Verunreinigungen zu sehen, dessen energetische Lage etwa 5 - 6 eV unterhalb des Ferminiveaus von Nickel liegt. Die Form der Ni-Emission ist noch relativ breit und wird sichtlich noch von der Kontamination beeinflusst. Erst nach 9 Stunden Argonionenbeschuß verschwindet die Emission der Verunreinigung und die Strukturen des Nickel bilden sich gut aus.

Die Ni (111) - und die Ni (100) - Fläche waren leichter zu reinigen, wobei Beschußzeiten von insgesamt 2 - 3 Stunden mit anschließender Temperung bei 300°C sich als ausreichend erwiesen.

Schwierig waren auch die Eisen-Einkristalle zu reinigen, da infolge der geringen Reinheit der Kristalle beim Tempern immer wieder Verunreinigungen aus dem Volumen an die Oberfläche diffundieren konnten. Daher wurden diese Kristalle nach dem Tempern nochmals kurzzeitig 5 - 10 Minuten beschossen, in der Hoffnung, daß die Beschußschäden in dieser Zeit noch gering sind.

Die geringsten Schwierigkeiten bereiteten die Gold-Kristalle infolge der großen Reinheit des Ausgangsmaterials. Bereits nach wenigen Zyklen Argonionenbombardement und Tempern konnten die Oberflächen als rein betrachtet werden. In diesem Fall blieben die Spektren auch über ein bis zwei Wochen unverändert, ohne daß Anzeichen einer Verunreinigung sichtbar wurden.

Auger-Spektren, mit der umgebauten Apparatur an einer Au (111)-Fläche aufgenommen, bestätigten die Reinheit der Oberflächen. Bei der (111) - und (110) - Fläche war eine gewisse Empfindlichkeit bestimmter Strukturen bezüglich des Ionenbombardements festzustellen. Erst nach einer sorgfältigen Temperung bei Temperaturen unter 300°C waren alle Strukturen scharf ausgebildet.

4. ERGEBNISSE

Beim Durchtritt eines Elektrons durch die Grenzfläche Metall-Vakuum bleibt die Parallelkomponente des Ausbreitungsvektors erhalten (Kane 1964). Aussagen über die senkrechte Komponente lassen sich zunächst nicht machen. Nur in bestimmten Fällen, wie z. B. bei Schichtkristallen, wo die Energie nur eine schwache Abhängigkeit von $k_{\perp}$ aufweist, ist es daher möglich, einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Ausbreitungsvektor $\vec{p}$ des Elektrons im Vakuum und dem k -Vektor im Inneren des Kristalls anzugeben. Bei einem schrägen Austritt der Elektronen durch die Oberfläche sind im allgemeinen verschiedene Bereiche der Brillouinzone beteiligt. Mißt man aber wie in dem hier angegebenen Fall nur Elektronen, die die Oberfläche senkrecht verlassen, so brauchen nur bestimmte hochsymmetrische Richtungen der Brillouinzone berücksichtigt werden (Feuerbacher und Christensen 1974, Feuerbacher und Fitton 1973). Im Falle der (111)-Fläche eines fcc-Kristalls muß also nur die Γ -L-Richtung in der reduzierten Zone betrachtet werden. Da $\vec{k}_{\parallel}$ ungefähr gleich Null ist, können nur Elektronen mit $k_{\perp}$ aus dieser Richtung zum Photostrom beitragen. Im Falle eines Oberflächenzustandes ist die senkrechte Komponente des k -Vektors stark gedämpft und die Energie wird im wesentlichen nur von der Parallelkomponente des Wellenvektors abhängen. In diesem Fall kann durch winkelaufgelöste Messungen und durch Variation des Austrittswinkels der Elektronen deren $E(\vec{k}_{\parallel})$ -Abhängigkeit gefunden werden (Willis et al. 1976).

4.1 Photoemission aus Gold-Einkristallen

Die Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold besitzen infolge der abgeschlossenen d-Schalen ihrer Atome einen relativ tief unterhalb des Fermi-niveaus liegenden d-Bandkomplex, der von einem sp-Band gekreuzt wird. Wegen der großen Anzahl der d-Elektronen erhält man bei Photoemissionsuntersuchungen sehr hohe Intensitäten in diesem Energiebereich (Eastman und Grobman 1972, Nil-

son und Ilver 1974, 1975, Shirley 1972, Smith et al. 1974, Baird et al. 1976). Durch die starke Strukturierung der Spektren ist zu erwarten, Aufschluß über die bei der Photoemission auftretenden Prozesse zu erhalten und zu sehen, welchen Einfluß die Oberfläche auf die Elektronenstruktur der Edelmetalle haben kann (Nilson und Ilver 1974, 1975). In Ergänzung zu den Messungen an Cu und Ag (Roloff und Neddermeyer 1977, Roloff 1977) wurde Au gewählt, einmal um das Bild der Edelmetalle zu vervollständigen und zum anderen, um die relativistische Bandstrukturrechnung von Christensen und Seraphin (1971) zu testen, die häufig zur Interpretation optischer Daten herangezogen wurde (Olson et al. 1974). Die bereits existierenden Photoemissionsmessungen an Gold sind hauptsächlich an polykristallinen Schichten durchgeführt worden (Eastman und Grobman 1972); die einzige Messung an Gold-Einkristallen von Nilson und Ilver (1974, 1975) war auf eine Photonenenergie beschränkt. Für die Unterscheidung bestimmter Mechanismen benötigt man jedoch verschiedene Photonenenergien (Feuerbacher und Christensen 1974, Feuerbacher und Fitton 1973), so daß es wünschenswert erschien, die Messungen an den drei Einkristallflächen in der (111)-, (110)- und (100)-Orientierung zu wiederholen.

Zur Interpretation der Spektren wurde die Bandstrukturrechnung von Christensen und Seraphin verwendet. Jedoch erschien es im Laufe der Interpretation von Nutzen, den Verlauf und die energetische Lage bestimmter Bänder empirisch ändern zu können. Aus diesem Grund wurde ein Interpolationsverfahren nach Smith und Mattheiss (1974) programmiert. Damit war es möglich, über bestimmte Parameter die Lage und den Verlauf der Bänder zu beeinflussen und zugleich die Bandstruktur innerhalb der gesamten Brillouinzone zu erhalten. Details dieser Rechnung sind im Anhang beschrieben.

4.1.1 Die (111) - Fläche

Das Ergebnis der Messungen an der (111) - Fläche ist in der Abb. 5 dargestellt. Es wurden nur Elektronen erfaßt, die die

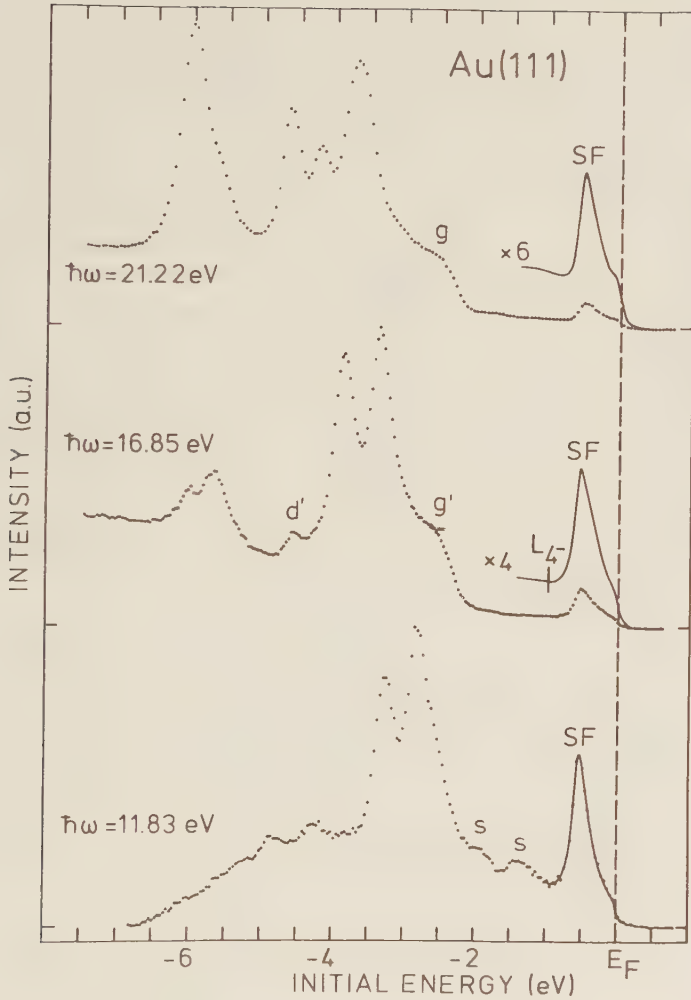


Abb. 5: Energieverteilungen der an einer Au (111)-Fläche gemessenen Photoelektronen (Heimann et al. 1977). Die energetische Lage des Niveaus L_{4-} wurde von Chen und Segall (1976) übernommen.

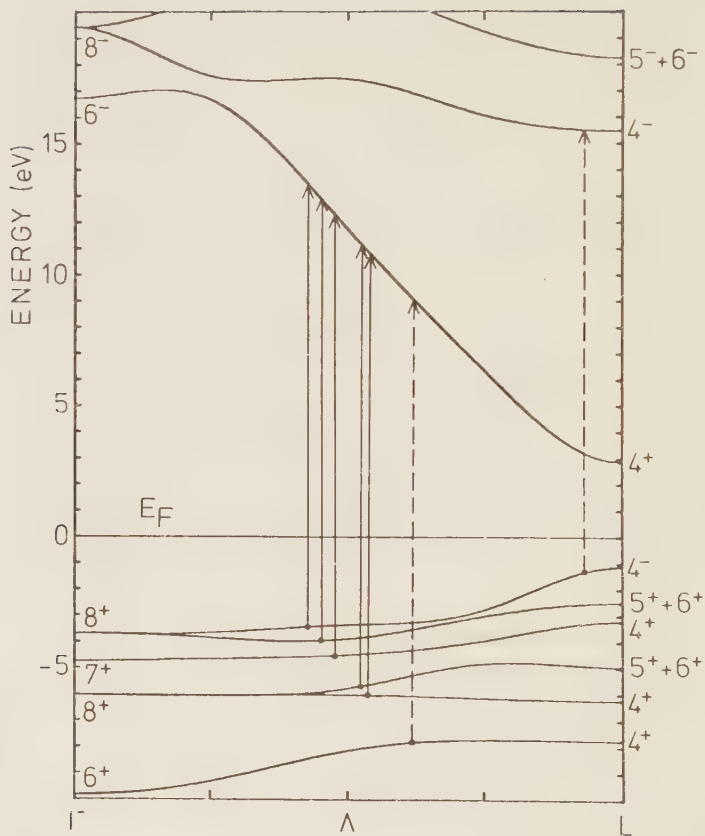


Abb. 6: Modifizierte Bandstruktur von Au in der Γ -L-Richtung nach Christensen und Seraphin (1971). Die Pfeile geben für eine Photonenenergie von 16,85 eV mögliche direkte Übergänge an. Die gestrichelt gezeichneten Übergänge werden im Spektrum nicht oder nur schwach beobachtet.

Oberfläche senkrecht verlassen haben. Aufgetragen ist die Intensität in willkürlichen Einheiten gegen die Energie der Elektronen bezüglich des Ferminiveaus. Die mit s bezeichneten Strukturen werden durch Störlinien der Gasentladungslampe erzeugt. Das Spektrum für die Photonenenergie von 16,85 eV kann mit den Messungen von Nilson und Ilver (1974, 1975) verglichen werden. Es ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung mit Ausnahme der Strukturen d' und SF, die von Nilson und Ilver nicht beobachtet werden konnten.

Alle drei Spektren bestehen im wesentlichen aus einer Überlagerung lorentzförmiger Kurven, die sich auf charakteristische Weise mit der Photonenenergie verschieben oder verschwinden. Dies kann als Hinweis dienen, daß es sich hierbei um direkte Übergänge zwischen Blochzuständen handelt, bei denen neben der Parallelkomponente des Wellenvektors auch dessen senkrechte Komponente erhalten bleibt. Die Strukturen g und g' und SF verändern dagegen ihre energetische Lage bei Variation der Photonenenergie nicht und müssen daher auf andere Weise interpretiert werden. Um die direkten Übergänge und deren Verschiebung erklären zu können, benötigen wir die Bandstruktur in der Γ -Richtung, welche in der Abb. 6 wiedergegeben ist. Es handelt sich hierbei nicht um die von Christensen und Seraphin ursprünglich angegebene Bandstruktur, sondern um eine modifizierte. Es stellte sich nämlich heraus, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wesentlich verbessert werden konnte, wenn der gesamte Valenzbandkomplex um 0,35 eV zu niedrigeren Energien verschoben wurde. Durch diese Verschiebung erscheint das L_{4-} - Niveau bei etwa -1 eV, wohingegen Christensen und Seraphin -0,72 eV angeben. Vergleicht man den von uns bestimmten Wert mit dem Ergebnis einer piezo-optischen Untersuchung von -1,01 eV (Chen und Segall 1976), so erhält man sehr gute Übereinstimmung. Durch die in der Bandstruktur eingetragenen Pfeile soll demonstriert werden, wo für eine Photonenenergie von 16,85 eV direkte Übergänge zu erwarten sind. Die gestrichelten Pfeile kennzeichnen Übergänge, die im Spektrum nicht oder aber nur schwach auftreten. Wie man sieht, gibt es fünf mögliche Übergänge. Bei dem Vergleich mit dem gemessenen Spektrum aus Abb. 5 erkennt man

auch dort fünf mehr oder weniger stark ausgeprägte Maxima.

Zur Erleichterung des Vergleichs der energetischen Lagen der Maxima aus Theorie und Experiment, wurden Spektren nach einem einfachen Modell unter Annahme direkter Übergänge berechnet. Um auch allgemeine Punkte der Brillouinzone berücksichtigen zu können, wurde das Interpolationsverfahren nach Smith und Mattheiss (1974) verwendet und an die modifizierte Bandstruktur von Christensen und Seraphin angepaßt. In einem Energieraster der Schrittweite 0,1 eV wird nur dann ein Wert A (der noch erläutert wird) in eine Zelle addiert, wenn folgende drei Bedingungen erfüllt sind: a) Die Energie des Anfangszustandes muß innerhalb dieser Zelle liegen. b) Für einen bestimmten k-Wert und für eine vorgegebene Photonenenergie muß ein direkter Übergang möglich sein. c) Der k-Vektor muß, um die endliche Winkelauflösung des Analysators zu simulieren, innerhalb eines Kegels mit einem Öffnungswinkel von $\pm 5^\circ$ um die Λ -Achse liegen. Der Wert A ergibt sich aus dem jeweiligen Gewicht des k-Vektors. Anschließend wird dieses Histogramm mit einer Lorentzkurve (Halbwertsbreite = 0,15 eV) gefaltet. Vernachlässigt sind die Brechung der Elektronen an der Oberfläche und alle Einflüsse der Übergangswahrscheinlichkeiten. Daher können die theoretischen Kurven nur zum Vergleich der energetischen Lagen der Maxima herangezogen werden. Nähere Einzelheiten der Rechnung sind im Anhang beschrieben.

Das Ergebnis ist im mittleren Teil der Abb. 7 dargestellt. Die Übereinstimmung ist relativ gut. Im unteren Teil ist eine Rechnung mit der von Christensen und Seraphin angegebenen Bandstruktur wiedergegeben. Man erkennt, daß die Verschiebung der Valenzbänder die Übereinstimmung wesentlich verbessern konnte.

In Abb. 8 wird der Vergleich zwischen berechneten direkten Übergängen mit der gemessenen Kurve für eine Photonenenergie von 11,83 eV dargestellt. Wir finden ebenfalls eine relativ gute

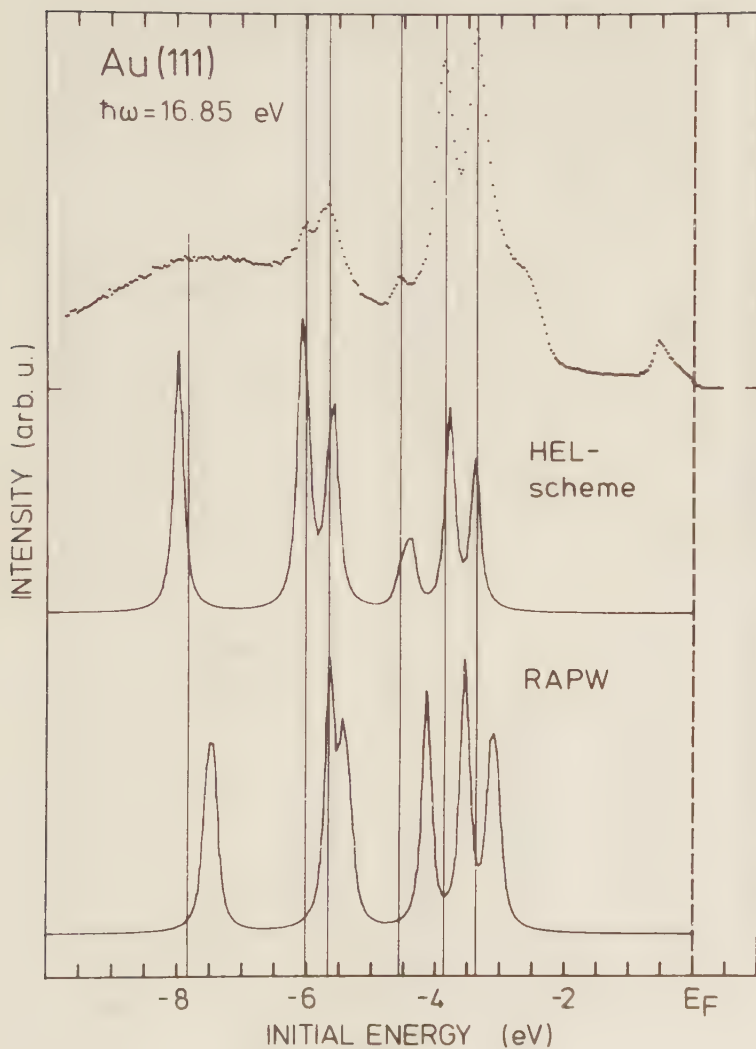


Abb. 7: Vergleich der für eine Photonenenergie von 16,85 eV gemessenen Energieverteilung von Au (111) mit Berechnungen nach dem direkten Modell. Die mittlere Kurve wurde mit einer durch ein Interpolationsverfahren gewonnenen Bandstruktur berechnet. Die untere Kurve zeigt das Ergebnis, wenn die von Christensen und Serapin (1971) angegebene Bandstruktur verwendet wird.

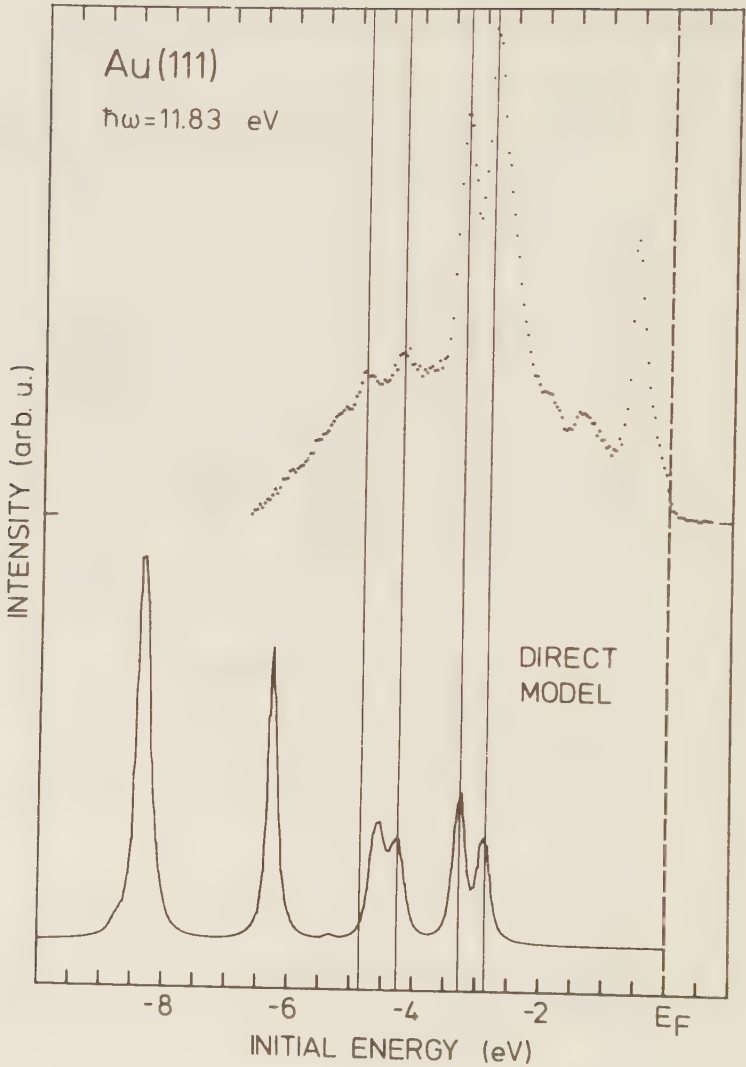


Abb. 8: Vergleich der für eine Photonenenergie von 11,83 eV gemessenen Energieverteilung von Au (111) mit Berechnungen nach dem direkten Modell. Die theoretische Kurve wurde mit einer mit dem Interpolationsverfahren gewonnenen Bandstruktur berechnet.

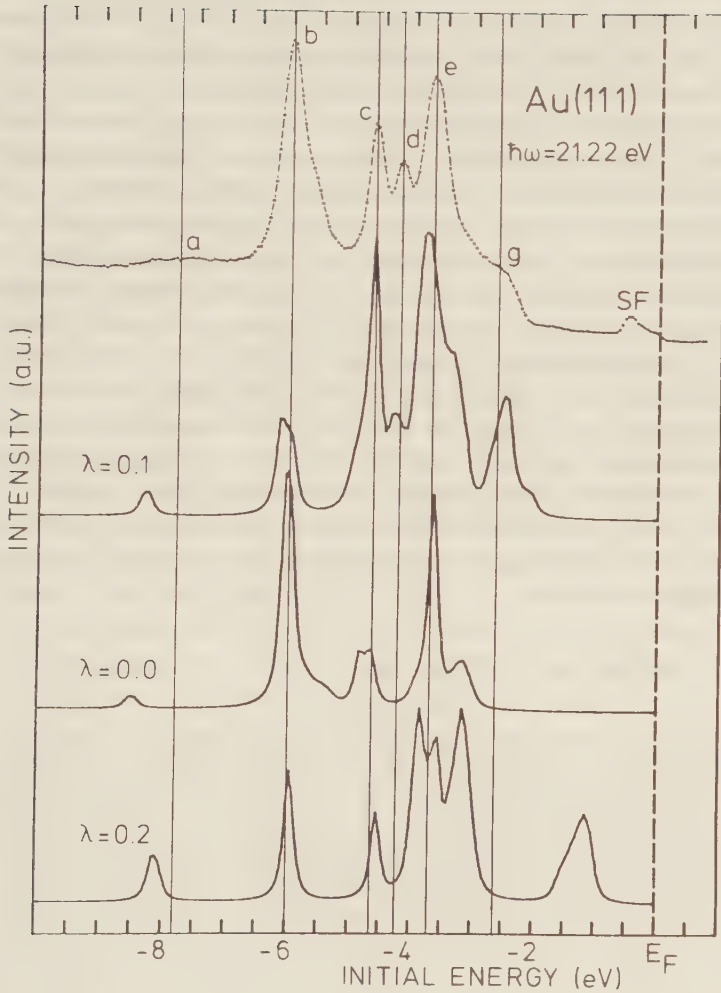


Abb. 9: Vergleich der gemessenen (oben) mit berechneten Energieverteilungen (durchgezogene Linien) (Heimann und Neddermeyer 1977). Der Einfluß der Selbstenergiekorrektur wird durch verschiedene Parameter λ dargestellt.

Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, daß die niederenergetischen Linien im berechneten Spektrum nicht gemessen werden können, da die kinetische Energie dieser Elektronen unterhalb oder knapp oberhalb des Vakuumniveaus liegen.

Für eine Photonenenergie von 21,22 eV konnte das Interpolationsprogramm nicht mehr verwendet werden, da die Fehler bei den höher liegenden unbesetzten Valenzbändern schon beträchtlich sind (siehe Anhang). Für die Berechnung der Spektren bei dieser Photonenenergie wurde daher die in Abb. 6 gezeigte Bandstruktur verwendet. Es handelt sich hierbei um eindimensionale Rechnungen. Es werden nur k-Vektoren berücksichtigt, die auf der Γ -Linie der Brillouinzone liegen. Das Ergebnis ist in der Abb. 9 dargestellt und wird mit dem gemessenen Spektrum verglichen. λ bezeichnet einen Parameter für die Selbstenergiekorrektur, die entsprechend der von Janak et al. (1975) angegebenen Formel an den unbesetzten Valenzbändern vorgenommen wurde. Diese Selbstenergiekorrektur der angeregten Zustände der Elektronen ist eine Folge von Vielteilcheneffekten und wird auf folgende Weise berücksichtigt:

$$E_n'(\vec{k}) = E_n(\vec{k}) + \lambda(E_n(\vec{k}) - E_F) .$$

In diesem Ausdruck sind die ungestrichenen Werte die Einelektronenenergien des Grundzustandes und die gestrichenen die Energien des angeregten Zustandes der Elektronen. E_F bezeichnet die Fermienergie. Durch Variation des Parameters λ können die Bänder an das Experiment angepaßt werden. In Abb. 9 sind drei Beispiele für $\lambda = 0,0$, $0,1$ und $0,2$ angegeben. Für $\lambda = 0,1$ ist die Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum besonders gut, insbesondere tritt nur in diesem Fall eine Linie auf, die der Struktur d in der Meßkurve entspricht. Auch aus Vergleichen bei anderen Flächen ist für ein $\lambda = 0,1$ die Übereinstimmung besser, so daß eine Selbstenergiekorrektur von 10 % als Optimum angesehen wird. Diese Korrektur ist auch bei den Photonenenergien von 16,85 und 11,83 eV auf die Valenzbänder angewendet worden.

Wie oben gezeigt wurde, konnten wesentliche Strukturen der an der (111) - Fläche gemessenen Energieverteilungen mit direkten Übergängen befriedigend erklärt werden. Es bleiben jedoch noch die Schultern g und g' und die Linien SF zu deuten (Abb. 5). Die energetische Lage dieser Strukturen ist unabhängig von der Photonenenergie, so daß direkte Übergänge als Ursache auszuschließen sind. Für g und g' ist wahrscheinlich ein Mechanismus verantwortlich, der im folgenden Abschnitt näher beschrieben wird. Danach würde es sich hierbei um Übergänge aus Zuständen hoher Zustandsdichte in der (111) - Richtung ohne k-Erhaltung handeln. Aus der Abb. 6 bestimmt man den Abstand des obersten d-Bandes bei L_{5+6+} zu etwa 2,4 eV unterhalb E_F , was gut mit der Lage von g und g' bei ca. -2,5 eV übereinstimmt. Die mit SF bezeichnete Struktur wird mit Emission aus Oberflächenzuständen gedeutet, die in der Bandlücke am L-Punkt der Edelmetalle Cu, Ag und Au auftreten (Gartland und Slagsvold 1975, Heimann et al. 1977). Von theoretischer Seite ist diese Art von Oberflächenzuständen in der Bandlücke eines dem nahezu freien Elektronengas entsprechenden Bandes seit langem vorhergesagt worden (Shockley 1939). Erstmals wurden derartige Zustände von Gartland und Slagsvold (1975) an Kupfer gefunden. Es konnte gezeigt werden (Heimann et al. 1977), daß dies eine Eigenschaft aller Edelmetalle ist. In neuerer Zeit wurde eine derartige Struktur an Gold auch von Hansson et al. (1976) nachgewiesen, die Autoren erklärten dieses Maximum jedoch durch Emission von einem Bereich hoher Zustandsdichte bei L_{4-} . Innerhalb einer Bandlücke können keine blochartigen Elektronenzustände existieren, sondern lediglich solche mit einer stark gedämpften senkrechten Komponente des Wellenvektors. Für die Existenz derartiger Oberflächenzustände müssen bestimmte Bedingungen erfüllt sein (Shockley 1939, Forstmann 1970, Bross 1976). Im Falle der Bandlücke $L_{4-}-L_{4+}$ muß der obere und der untere Bandrand unterschiedliche Parität besitzen, was hier erfüllt ist: Der untere ist ein p- und der obere ein s-artiger Zustand. Wir ordnen also der Linie SF bei -0,5 eV Übergängen aus diesen Oberflächenzuständen zu. Die Übergänge erfolgen ohne Erhaltung des Wellenvektors $k_{\perp}$ in Blochzustände der unbesetzten Valenz-

bänder. Im Bild der Bandstruktur (Abb. 6) könnte man diese Übergänge durch schräge Pfeile veranschaulichen. Eine Besonderheit aller bisher an Metallen entdeckten Oberflächenzustände ist die Variation der Intensität mit der Photonenenergie (Egelhoff et al. 1976, Feuerbacher und Willis 1976). Wie aus der Abb. 5 zu sehen ist, nimmt die Intensität der Linie SF sehr stark ab, wenn die Energie der anregenden Photonen zunimmt. Eigentlich würde man ein umgekehrtes Verhalten erwarten, da die Oberflächenempfindlichkeit entsprechend der abnehmenden mittleren freien Weglänge der Elektronen bei höheren Photonenenergien zunimmt. Diese Abhängigkeit der Intensität wurde erstmals von Egelhoff et al. (1976) diskutiert. Verantwortlich dafür sollte der $\vec{p} \cdot \vec{A}$ -Term des Matrixelements sein, der normalerweise vernachlässigt wird, jedoch bei Photonenenergien unterhalb der Plasmonenenergie an der Oberfläche hohe Beiträge liefern sollte. Infolge der dynamischen Abschirmung des Vektorpotentials durch das Elektronengas sollte man starke Schwankungen des elektromagnetischen Feldes an der Oberfläche erhalten, die zu $\vec{p} \cdot \vec{A}$ -Beiträgen des Matrixelementes führen können. Diese Deutung wird durch unsere Messungen nicht bestätigt, da auch oberhalb der Plasmafrequenz (Takigawa et al. 1973, Otto und Petri 1976) Emission aus diesen Oberflächenzuständen auftritt. Gegen diese Interpretation sprechen ebenfalls die Messungen am Oberflächenzustand von Wolfram (Feuerbacher und Willis 1976).

Oberflächenzustände sind charakterisiert durch eine stark gedämpfte senkrechte Komponente des Wellenvektors. Infolge der Translationssymmetrie parallel zur Oberfläche bleibt jedoch die Parallelkomponente des Wellenvektors eine gute Quantenzahl zur Beschreibung der Zustände. Es ist daher möglich, durch Änderung des Austrittswinkels der Elektronen die $E(\vec{k}_{||})$ -Abhängigkeit der Oberflächenzustände zu bestimmen (Willis et al. 1976). In Abb. 10 ist für eine Photonenenergie von 21,22 eV die Emission von den Oberflächenzuständen als Funktion des Austrittswinkel θ (gemessen gegen die Oberflächennormale) dargestellt; ebenso in Abb. 11 für eine Photonenenergie von 16,85 eV. Der Winkel wird in Richtung der (110) - Achse variiert. Deutlich erkennt man

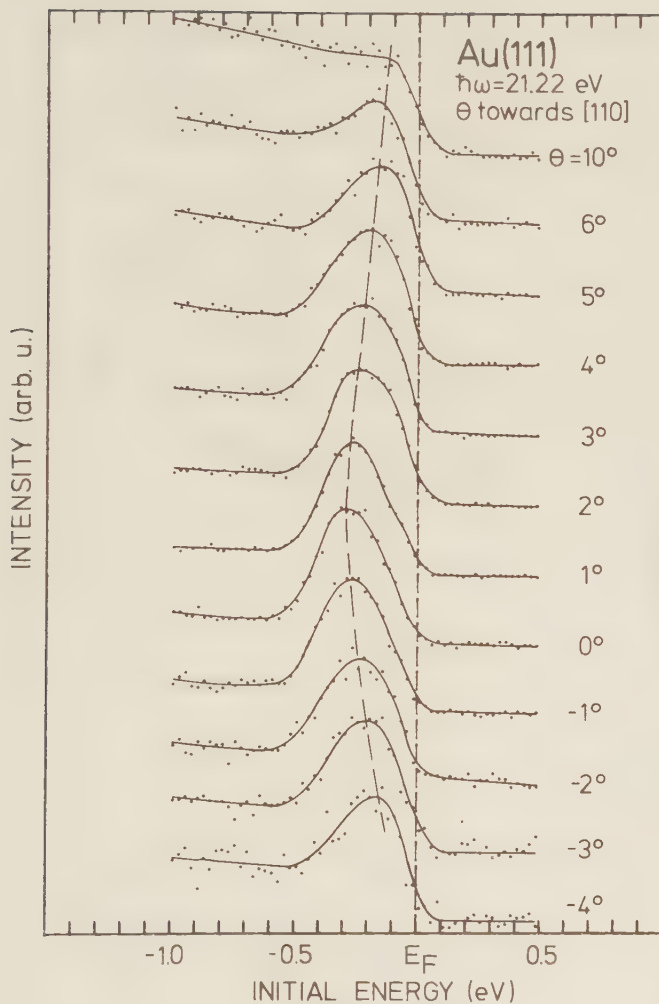


Abb. 10: Photoemissionsspektren des Oberflächenzustandes einer Au (111)-Fläche für verschiedene Austrittswinkel θ der Elektronen bezüglich der Oberflächennormalen (Photonenenergie 21,22 eV). θ wird in (110)-Richtung variiert.

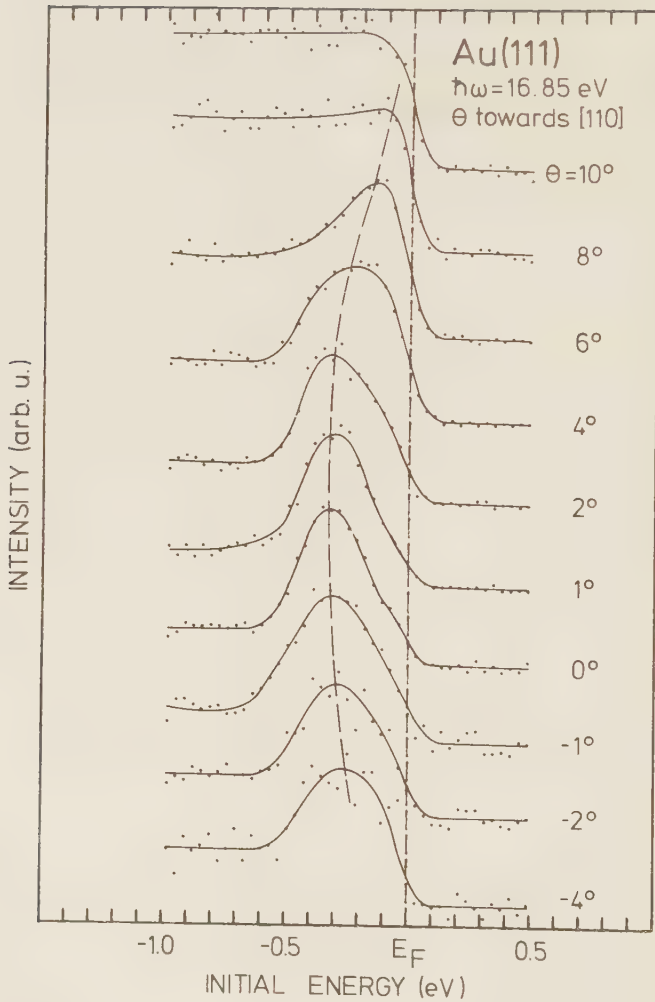


Abb. 11: Photoemissionsspektren des Oberflächenzustandes einer Au (111)-Fläche für verschiedene Austrittswinkel θ der Elektronen (Photonenenergie 16,85 eV). θ wird in (110)-Richtung variiert.

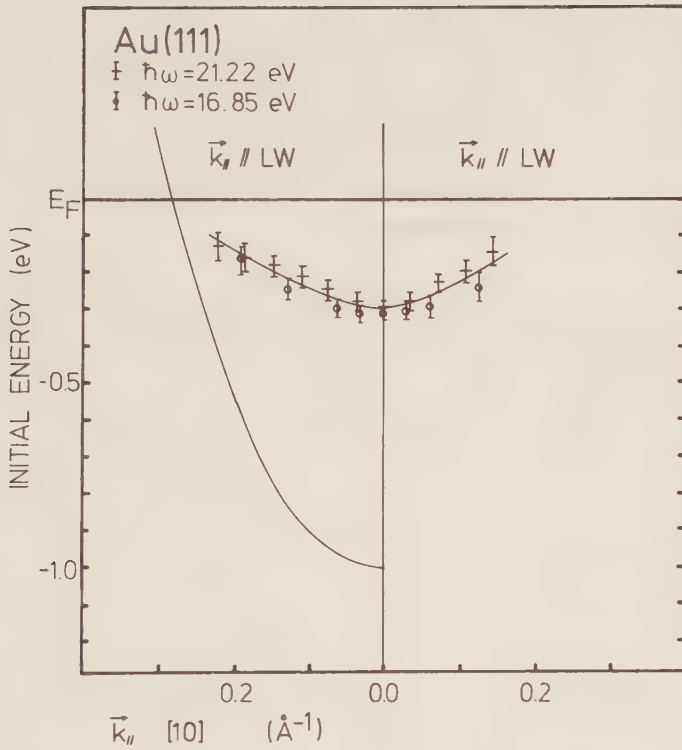


Abb. 12: $E(\vec{k}_{\parallel})$ -Abhängigkeit des Oberflächenzustandes der Au (111)-Fläche. Die durchgezogene Linie (ohne Messpunkte) gibt ein sp-Band der Bandstruktur in der Q-Richtung wieder.

eine Abnahme der Intensität mit zunehmendem Austrittswinkel, bei etwa 10° ist keine Emission mehr feststellbar. Das Maximum der Linie verschiebt sich mit zunehmendem Winkel gegen das Fermi-niveau. In Abb. 12 ist die Lage des Maximums gegen $\vec{k}_\parallel$ aufgetragen, dieser Zusammenhang stellt die $E(\vec{k}_\parallel)$ -Abhängigkeit des Oberflächenzustandes dar. Es handelt sich um ein flaches parabelförmiges Band, das näherungsweise symmetrisch um den L-Punkt verläuft und bei ca. 10° das Fermi-niveau schneidet. Warum der Oberflächenzustand diese Dispersion zeigt, läßt sich qualitativ verstehen, wenn man das sechste Band betrachtet. Dieses Band ist ebenfalls in Abb. 12 eingetragen und verläuft von L_{4-} in der Q-Richtung zum Fermi-niveau. Der Oberflächenzustand paßt sich diesem Verlauf entsprechend an.

Abschließend soll noch die Emission aus dem d-Bandbereich für verschiedene Austrittswinkel der Elektronen angegeben werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 13 für eine Photonenenergie von 21,22 eV wiedergegeben. Bereits bei einer Änderung des Winkels um 5° zeigen die Spektren starke Veränderungen im d-Bandbereich. Hieran sieht man, wie wichtig eine gute Winkelauflösung für Photoemissionsexperimente ist. Eine Deutung dieser Messungen ist zur Zeit noch nicht möglich. Hierzu benötigt man Rechnungen der richtungsabhängigen Photoemission, die aber bisher nicht zur Verfügung stehen. Auf eine Besonderheit soll noch hingewiesen werden, nämlich auf das Auftreten eines Überganges aus einem sp-artigen Band bei etwa 30° Austrittswinkel, der bei 25° und bei 35° wieder verschwunden ist. Mit diesem Übergang wäre es möglich, Rechnungen auf ihre Güte hin zu testen. Bemerkenswert ist noch das Auftreten eines oder mehrerer Übergänge unterhalb von ca. -7 eV bei einem Winkel von ca. 30° . Bänder dieser energetischen Lage treten hauptsächlich in der (100)- und (110)-Richtung am X-Punkt auf. Diese Zustände kämen daher als Ursprung dieser Übergänge in Frage.

Die Spektren wurden mit einer gegenüber der nicht richtungsabhängigen Messung verbesserten Winkelauflösung von $\pm 2^\circ$ aufgenommen. Vergleicht man die Kurve für $\theta = 0^\circ$ mit derjenigen von Abb. 5 für 21,22 eV Photonenenergie, so erkennt man, daß die

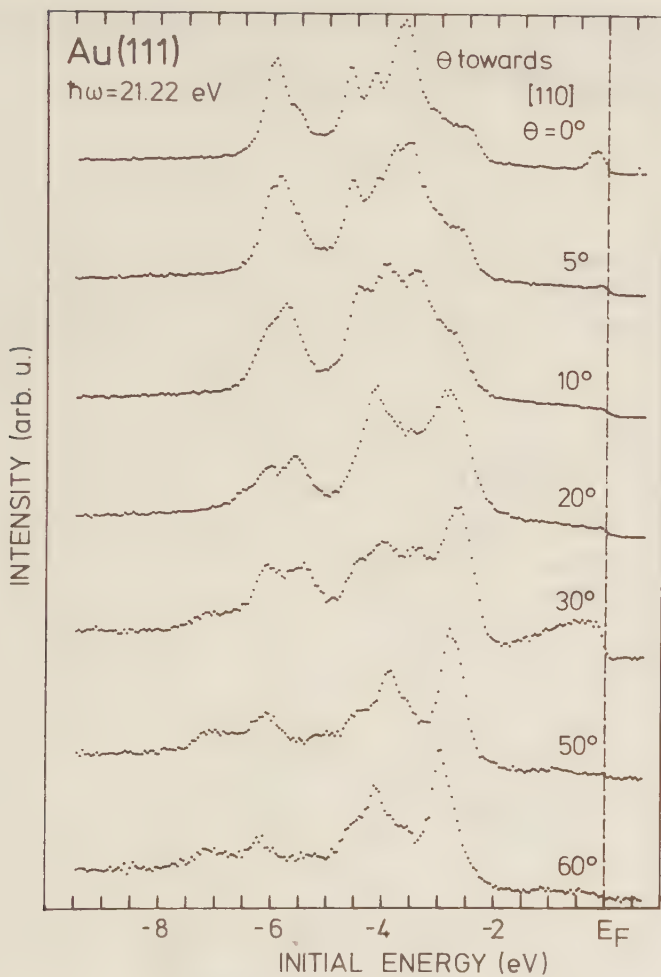


Abb. 13: Energieverteilungen der an einer Au (111)-Fläche gemessenen Photoelektronen für verschiedene Austrittswinkel θ der Elektronen (Photonenenergie 21,22 eV). Der Winkel θ wird in (110)-Richtung variiert.

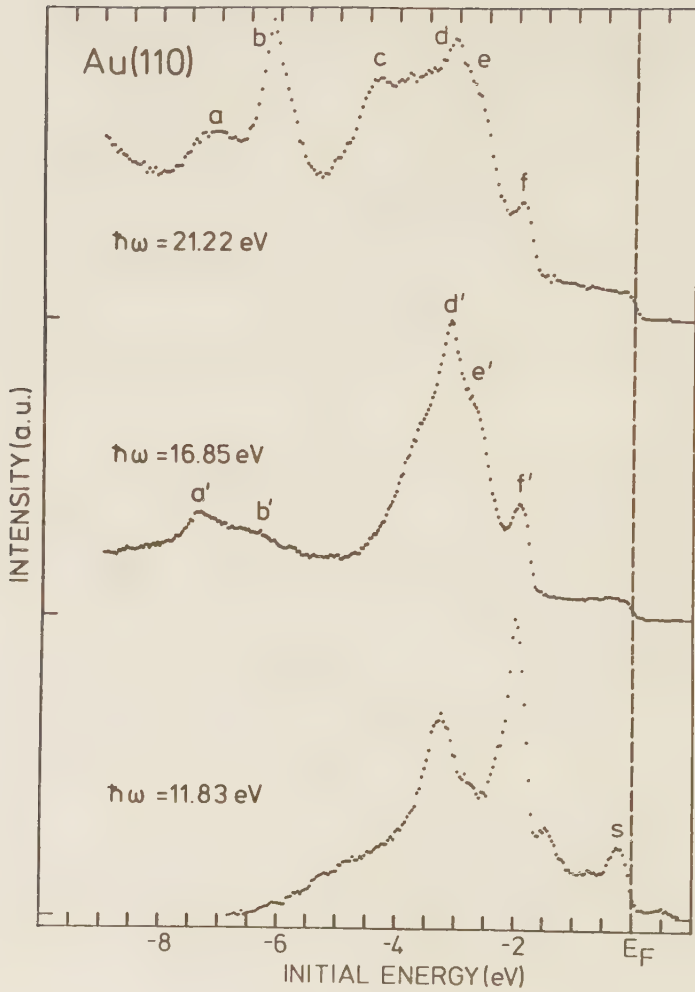


Abb. 14: Energieverteilungen der an einer Au (110)-Fläche gemessenen Photoelektronen.

bessere Winkelauflösung keinen Einfluß auf die Linienbreiten zeigt. Es wäre also möglich, aus den Linienbreiten Aufschluß über die Impulsverbreiterung der Zustände zu erhalten.

4.1.2 Die (110) - Fläche

Die Ergebnisse der Messungen an der (110) - Fläche sind in Abb. 14 dargestellt. Abhängig von der Photonenenergie ergeben sich sehr unterschiedliche Spektren, was auf einen starken Beitrag direkter Übergänge hinweisen würde. Bei genauer Betrachtung erkennt man jedoch, daß in den Kurven für 21,22 und 16,85 eV Strukturen auftreten, die ihre energetische Lage nicht ändern und zwar besonders im hochenergetischen Teil: $d \rightarrow d'$, $e \rightarrow e'$ und $f \rightarrow f'$. In Abb. 15 werden diese beiden Spektren nochmals verglichen. Ähnliche Übereinstimmung findet man bei den (110) - Flächen von Kupfer und Silber; bei Kupfer sind die Spektren für 21,22 und 16,85 eV nahezu identisch (Heimann et al. 1976). Diese Spektren sind auch qualitativ verschieden von denen der (111) - Flächen, wo hauptsächlich lorentzkurvenförmige Maxima auftraten. Ein Vergleich der Messungen mit Modellrechnungen, die auf direkten Übergängen beruhen, ist im unteren Teil der Abb. 15 gezeigt. Hiernach müßte man bei Änderung der Photonenenergie eine Verschiebung von Strukturen erhalten, so wandern z. B. die Linien 1 und 2 nach 1' und 2'. Andererseits haben die Maxima d, e und f keine Gegenstücke in der Berechnung. Eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven erhält man jedoch, wenn man diese mit der eindimensionalen Zustandsdichte in der (110) - Richtung, entsprechend der Γ KX-Richtung in der Brillouinzone, vergleicht, was im mittleren Teil der Abb. 15 dargestellt ist. Um die Maxima d (d') und f (f') in die gleiche energetische Lage wie in der Rechnung zu bringen, mußte die theoretische Kurve um 0,35 eV zu tieferen Energien verschoben werden. Die experimentell und theoretisch sich ergebenden Breiten der d-Bänder stimmen sehr gut überein. Die Unterschiede in den experimentellen Ergebnissen bei c und b lassen sich wahrscheinlich mit dem Auftreten direkter Über-

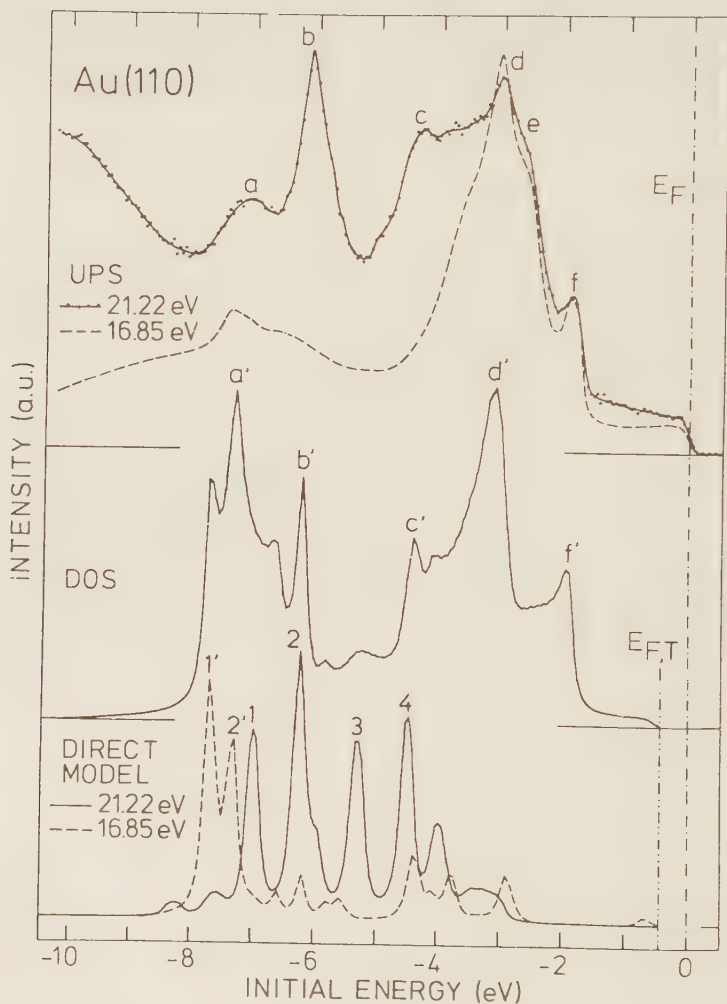


Abb. 15: Vergleich der an einer Au (110)-Fläche gemessenen Photoelektronen (oben) mit einer berechneten ein-dimensionalen Zustandsdichte (Mitte) und einer Energieverteilung, die nach einem direkten Modell berechnet wurde (unten) (Heimann et al. 1976). Die theoretischen Kurven, die mit der Bandstruktur von Christensen und Seraphin (1971) gewonnen wurden, sind um 0,35 eV zu tieferen Energien verschoben.

gänge bei der Photonenenergie von 21,22 eV erklären, wie aus den nach dem direkten Modell berechneten Energieverteilungen ersichtlich ist. Bei 16,85 eV erscheinen zwischen -4 und -6 eV nur sehr wenige direkte Übergänge, bei 21,22 eV dagegen sehr starke (2,3 und 4), die den Strukturen b und c zugeordnet werden können. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen an Kupfer und Silber können die Messungen bei einer Photonenenergie von 11,83 eV ebenfalls mit direkten Übergängen gedeutet werden.

Es bleibt die Frage zu klären, warum im wesentlichen bei den höheren Photonenenergien die eindimensionale Zustandsdichte gemessen wird und welcher Mechanismus für diesen Prozeß verantwortlich ist. Eine ähnliche Erscheinung wurde schon an Wolfram beobachtet und mit Hilfe einer sogenannten "band-gap" Emission erklärt (Feibelman und Eastman 1974, Feuerbacher und Christensen 1974). Im Falle der Edelmetalle existiert jedoch im fraglichen Energiebereich der unbesetzten Valenzbänder keine Bandlücke. Ebenfalls auszuschließen ist der von Berglund und Spicer (1964) vorgeschlagene "nicht-direkte" Prozeß, denn es ist nicht einzusehen, warum derartige Übergänge nur bei der (110) - Fläche auftreten. Andere Einkristallflächen und die (110) - Fläche bei einer Photonenenergie von 11,83 eV zeigen sehr deutlich die Existenz direkter Übergänge.

Als Erklärung für diesen Mechanismus kann bei höheren Photonenenergien ein Oberflächen-Photoemissionsprozeß herangezogen werden, bei dem Übergänge aus Volumenzuständen unmittelbar in Vakuumzustände freier Elektronen erfolgen. Infolge der Anpassungsbedingungen der Wellenfunktionen im Bereich der Oberfläche können diese Endzustände als unbesetzte Oberflächenzustände beschrieben werden, die im Volumen exponentiell gedämpft und mit Blochzuständen energetisch entartet sind.

Daß dieser Effekt besonders stark bei den (110) - Flächen in Erscheinung tritt, läßt sich wahrscheinlich erst dann zufriedenstellend klären, wenn Rechnungen der komplexen Bandstruktur von Gold existieren und wenn die entsprechenden Matrixelemente für diese Übergänge berechnet werden können.

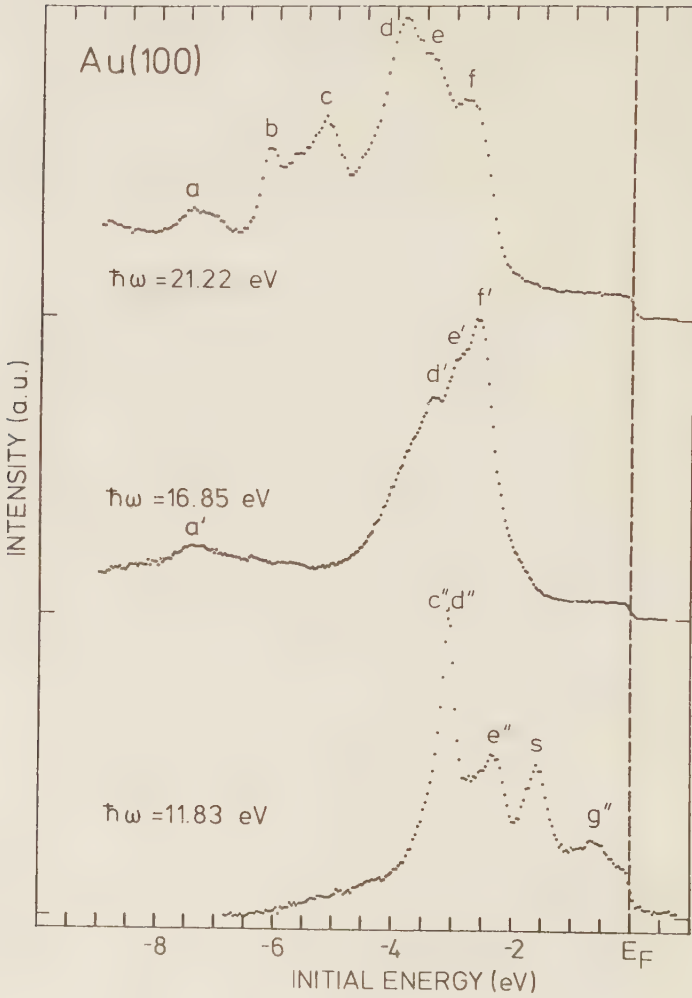


Abb. 16: Energieverteilungen der an einer Au (100)-Fläche gemessenen Photoelektronen.

4.1.3 Die (100) - Fläche

In Abb. 16 sind die Energieverteilungen der (100) - Fläche dargestellt. Die Spektren zeichnen sich durch eine Vielzahl von Strukturen aus, die ihre energetische Lage mit der Photonenenergie ändern und im wesentlichen durch direkte Übergänge aus dem d-Bandbereich gedeutet werden können. Die Bandstruktur für die (100) - Richtung ist in Abb. 17 wiedergegeben. Es handelt sich hierbei um die modifizierte Bandstruktur nach Christensen und Seraphin. Für eine Photonenenergie von 21,22 eV können Übergänge aus dem gesamten Bereich der d-Bänder von ca. -2,5 bis ca. -8 eV in den Bereich der unbesetzten Valenzbänder oberhalb des Punktes Γ_6 auftreten. Leider wird gerade dieser Bereich von der Rechnung nicht richtig wiedergegeben, wie aus einer Arbeit von Christensen (1976) ersichtlich ist, in der auch höher liegende Valenzbänder berechnet wurden. Insbesondere fehlen in dem interessierenden Bereich zwei Bänder.

Für eine Photonenenergie von 16,85 eV sind in der Bandstruktur diejenigen Ausgangsbänder markiert, von denen direkte Übergänge zu den darüberliegenden Leitungsbändern auftreten können. Man unterscheidet deutlich zwei Bereiche, die durch eine relativ große energetische Lücke getrennt sind, nämlich einmal der Bereich von -2,2 bis -4,3 eV und dann von -7,2 bis -7,8 eV. Vergleicht man diese Werte mit der Messung, so findet man sehr gute Übereinstimmung (-2 bis -4,5 eV und -7 bis -8 eV), wenn man bedenkt, daß die zahlreichen Übergänge im ersten Bereich nicht mehr aufgelöst werden können.

In Abb. 18 wird die bei einer Photonenenergie von 11,83 eV durchgeführte Messung mit einer Berechnung nach dem direkten Modell verglichen. Für die Rechnung wurde die in Abb. 17 dargestellte Bandstruktur verwendet. Ebenfalls untersucht wurde an diesem Beispiel der Einfluß der Selbstenergiekorrektur, wobei sich wieder für $\lambda = 0,1$ die beste Übereinstimmung ergab. Abgesehen von der Linie s, die durch eine Störlinie der Gasentladungslampe erzeugt wird, werden alle Strukturen durch die Rechnung wiedergegeben, insbesondere auch der Übergang aus dem sp-Band g'' . Daß an der (100) - Fläche auch Oberflä-

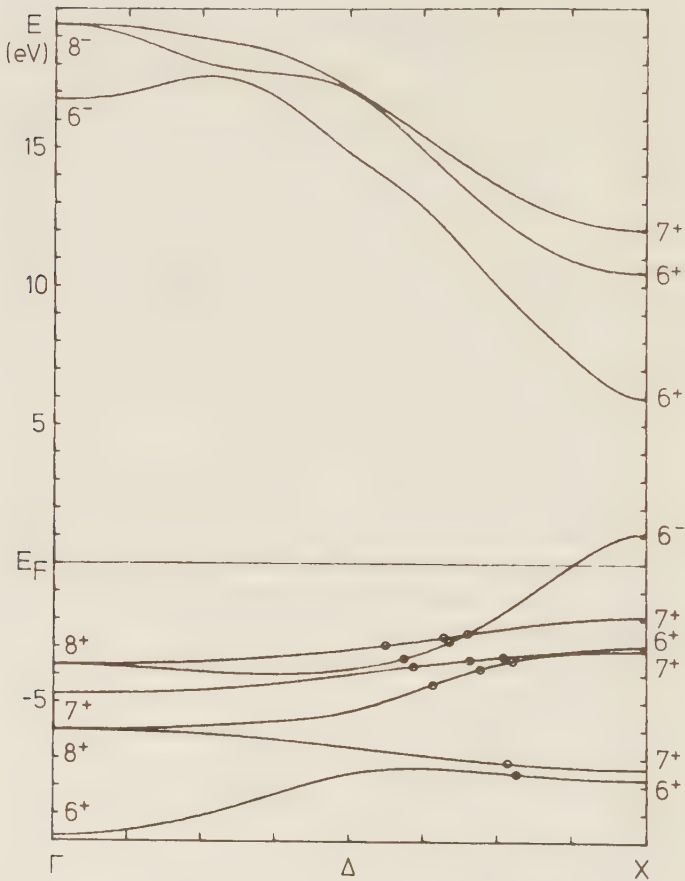


Abb. 17: Modifizierte Bandstruktur von Au in der Γ X-Richtung (siehe Text). Die Kreise markieren Zustände, von denen direkte Übergänge für eine Photonenenergie von 16,85 eV möglich sind.

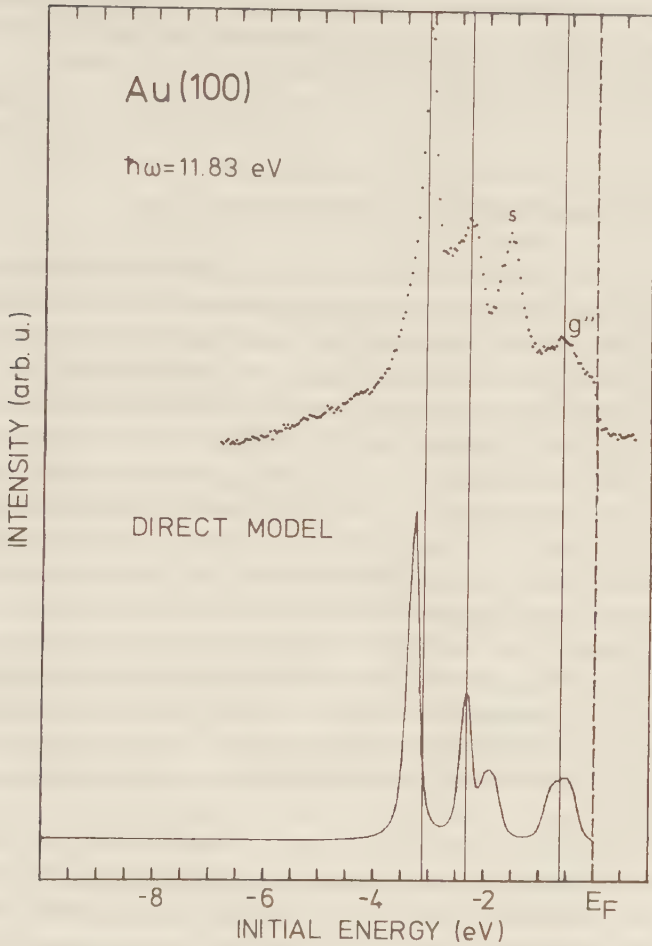


Abb. 18: Vergleich der an der Au (100)-Fläche gemessenen Energieverteilung (Photonenenergie 11,83 eV) mit einer berechneten.

chenemission beobachtet wird, kann man an Übergängen aus dem sp-Band erkennen, da in diesem Bereich für die höheren Photonenenergien keine direkten Übergänge möglich sind.

4.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse an Gold

Am Beispiel der an Goldoberflächen gemessenen Energieverteilungen konnte gezeigt werden, welche Prozesse bei der Photoemission auftreten können. Die beschriebenen Mechanismen erwiesen sich als charakteristisch für bestimmte Kristallorientierungen der fcc-Kristalle, da ähnliche Schlußfolgerungen auch aus den an Kupfer- und Silber-Einkristallflächen gewonnenen Ergebnissen abgeleitet wurden (Heimann et al. 1976, Roloff und Neddermeyer 1977). Bei diesen Prozessen handelt es sich einmal um direkte Übergänge, die unter Erhaltung des k-Vektors des Elektrons stattfinden. Zum anderen beobachtet man durch Oberflächenemission erklärbare Übergänge, die nicht unter k-Erhaltung ablaufen und im wesentlichen die eindimensionale Zustandsdichte der betreffenden Kristallrichtung widerspiegeln. Daneben kann noch ein Beitrag durch Emission aus Oberflächenzuständen auftreten, dessen Identifizierung durch die Abhängigkeit der Intensität von der Photonenenergie unterstützt wird.

Für die von Christensen und Seraphin angegebene Bandstruktur von Gold ergaben sich folgende Konsequenzen: Es zeigte sich, daß die Übereinstimmung von Experiment und Theorie verbessert werden konnte, a) durch eine Verschiebung des gesamten d-Bandkomplexes um ca. 0,35 eV zu niederen Energien und b) durch eine Selbstenergiekorrektur der unbesetzten Valenzbänder um etwa 10 %. Daneben konnten Oberflächenzustände in der sp-Bandlücke am L-Punkt nachgewiesen und deren Energie als Funktion der Parallelkomponente des Ausbreitungsvektors ermittelt werden. Ein Schmälerwerden der d-Bänder, wie es die Messungen an Wolfram gezeigt haben (Feuerbacher und Christensen 1974), konnte nicht beobachtet werden.

4.2 Ferromagnetische Metalle

Es ist zu erwarten, daß mit Hilfe der an Gold studierten Mechanismen der Photoemission auch Metalle mit komplizierterer Elektronenstruktur wie die 3d-Übergangsmetalle Eisen, Nickel und Kobalt untersucht werden können. Neben den normalen metallischen Eigenschaften tritt hier zusätzlich eine spontane Ausrichtung des Elektronenspins auf, die zum Ferromagnetismus dieser Metalle führt. Nichtleitende Ferromagnetika können mit gutem Erfolg mit dem Heisenbergmodell beschrieben werden, da in diesem Fall die Elektronen an einem Atom gut lokalisiert sind (Heisenberg 1928). Bei den 3d-Übergangsmetallen führt dieses Modell zu keinen brauchbaren Ergebnissen (Slater 1953). Wegen der Beweglichkeit der d-Elektronen muß vielmehr ein Bändermodell zur Beschreibung herangezogen werden, das von Slater, Stoner und Wohlfarth (SSW-Theorie) vorgeschlagen und entwickelt wurde (Slater 1936, Stoner 1936, 1938, Wohlfarth 1938, 1939, 1953). Durch ein Molekularfeld werden die Energien der Elektronen verändert und zwar derart, daß Majoritätsspinelektronen energetisch abgesenkt und Minoritätsspinelektronen angehoben werden. Die Ursachen für das Auftreten dieses Molekularfelds sind noch nicht geklärt. Nach Slater (1936) ist dafür die Austauschwechselwirkung der Elektronen verantwortlich. Andere Autoren führen das Molekularfeld auf die Coulombwechselwirkung der Elektronen mit antiparallelem Spin zurück (Hubbard 1963, 1964). Die Änderung der Energien führt zu einer Überlagerung zweier Bandkomplexe für die Majoritäts- und Minoritätsspinelektronen, die gegeneinander um die Austauschaufspaltung verschoben sind. Die Austauschaufspaltung ist abhängig von der Symmetrie der Zustände und vom Wellenvektor $\vec{k}$ der Elektronen. Die Differenz der Zahl der Majoritäts- und Minoritätsspinelektronen pro Atom ergibt das atomare magnetische Moment.

Diese Theorie des Bandmagnetismus ist jedoch nicht gesichert, zumal sie das Auftreten des Ferromagnetismus bei den 3d-Metallen nicht genau erklären kann und auch experimentelle Ergebnisse dagegen zu sprechen scheinen (Alder et al. 1973, Fadley und Shirley 1968). Unter diesen Experimenten sind vor allem auch Photo-

emissionsmessungen an polykristallinen Substanzen zu nennen (Eastman 1971, Eastman und Cashion 1971, Traum und Smith 1974, Pierce und Spicer 1972, Kemeny und Shevchik 1975). Es ist daher wünschenswert, Messungen an Einkristallen zu machen, um detailliertere Aussagen über die Bandstruktur dieser Metalle zu erhalten.

4.2.1 Photoemissionsmessungen an Nickel

Besonders an Nickel wurde die Bandtheorie des Ferromagnetismus häufig diskutiert. So konnte mit Photoemissionsmessungen keine Abhängigkeit der Spektren von der Temperatur festgestellt werden, wenn diese oberhalb und unterhalb der Curietemperatur durchgeführt wurden (Pierce und Spicer 1972). Nach der einfachsten Vorstellung sollte die Austauschspaltung oberhalb der Curietemperatur verschwinden und damit die Bandstruktur beeinflussen. Ebenso zeigten Messungen der Spinpolarisation von photoemittierten Elektronen aus polykristallinen Nickelschichten weder die erwartete, von der Theorie vorhergesagte Größe noch das richtige Vorzeichen (Alder et al. 1973). Als weiteres Beispiel seien Photoemissionsmessungen an polykristallinem Nickel angeführt, die in Abb. 19 dargestellt sind. Im oberen Teil der Abbildung sind die Spektren für Photonenenergien von 21,22 und 16,85 eV, sowie eine XPS-Messung von Hüfner und Wertheim (1974) angegeben. Alle drei Kurven sind sich relativ ähnlich, wenn man von der schlechteren Auflösung der XPS-Messung absieht und stimmen mit den Messungen anderer Autoren überein (Eastman 1971, Eastman und Cashion 1971). Da bekannt ist, daß XPS-Messungen meist die Zustandsdichte der gesamten Brillouinzone widerspiegeln, werden diese Kurven mit einer Zustandsdichterechnung von Wang und Callaway (1974) verglichen, die im unteren Teil der Abb. 19 angegeben ist. Die Unterschiede sind beträchtlich, was die Strukturen und die Breite der d-Bänder betrifft. Die hochenergetische Struktur der Messkurven wurde oft mit dem ersten Maximum der Rechnung verglichen und den Majoritätsspin-Elektronen zugeordnet. Diese Zuordnung ließe bei Photoemissions-

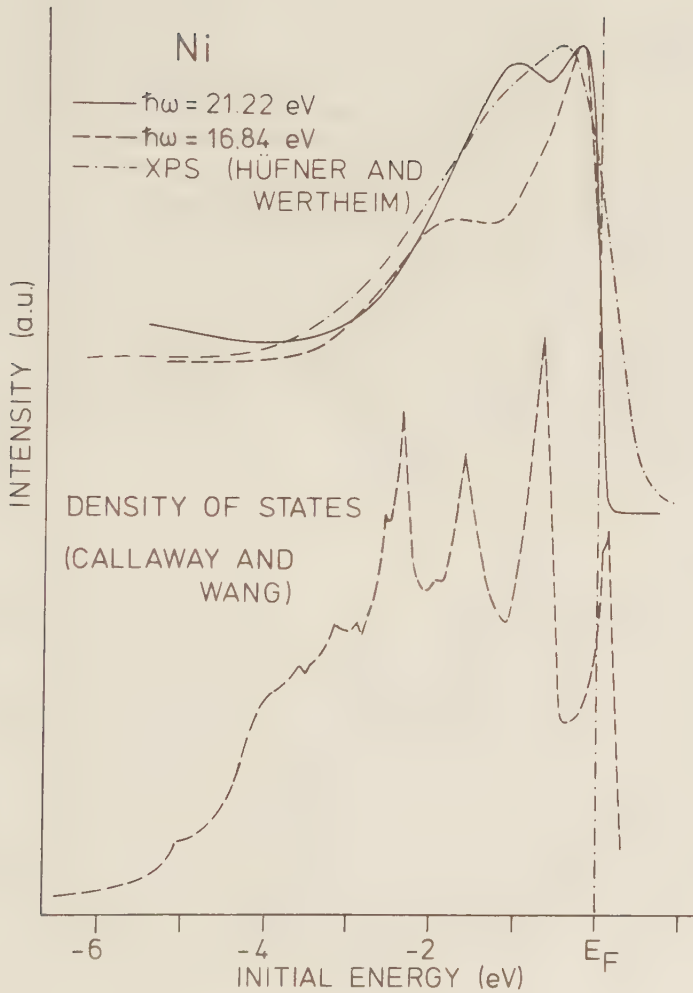


Abb. 19: Vergleich der an polykristallinem Nickel gemessenen Photoelektronenspektren mit einer Zustandsdichte (Wang und Callaway 1974).

messungen oberhalb und unterhalb der Zurieteratur ein Verschieben dieser Struktur erwarten, was aber, wie oben erwähnt, nicht beobachtet werden konnte (Pierce und Spicer 1972). Auf Grund dieser experimentellen Ergebnisse wurden verschiedentlich Zweifel an der Gültigkeit der SSW-Theorie erhoben. Bei Photoemissionsmessungen an polykristallinen Schichten tragen jedoch Elektronen aus der gesamten Brillouinzone bei, und es lassen sich daher keine genauen Rückschlüsse auf Feinheiten der Bandstruktur ziehen. Wir haben daher die Einkristallflächen von Nickel in der (111) -, (100) - und (110) - Richtung vermessen und mit den entsprechenden hochsymmetrischen Richtungen der Brillouinzone verglichen. Die dafür verwendete ferromagnetische Bandstruktur wurde von Marschall (1976) im Rahmen seiner Dissertation berechnet.

4.2.1.1 Die (111) - Fläche

Die Energieverteilungskurven für die drei Photonenenergien sind in der Abb. 20 angegeben. Die Kurve für 21,22 eV kann mit einer Messung von Williams et al. (1976) verglichen werden. Die beobachtete Übereinstimmung ist gut. Die Breite der Spektren ist nahezu konstant und beträgt ca. 2,5 eV. Neben Strukturen, die ihre energetische Lage mit der Photonenenergie ändern ($c \rightarrow c' \rightarrow c''$ und $b' \rightarrow b''$), gibt es auch ein Maximum a, dessen Lage konstant bleibt. Die entsprechende Bandstruktur ist in Abb. 21 angegeben. Die durchgezogenen Linien stellen die Majoritätsspinbänder und die gestrichelten die Minoritätsspinbänder dar. Im rechten Teil der Abbildung sind die Lagen der gemessenen Maxima aufgetragen. Zur Verdeutlichung möglicher direkter Übergänge sind die unbesetzten Valenzbänder um die Photonenenergien nach unten verschoben worden. Dabei entspricht das Band 1 einer Verschiebung um 21,22 eV, Band 2 um 16,85 eV und Band 3 um 11,83 eV. Die Punkte, an denen direkte Übergänge auftreten können, sind durch Kreise markiert. Die sich aus der Bandstruktur ergebende Breite der d-Bänder stimmt sehr gut mit der beobachteten Breite überein, wenn man beachtet, daß vom sp-artigen Band, das von Γ_1 nach L

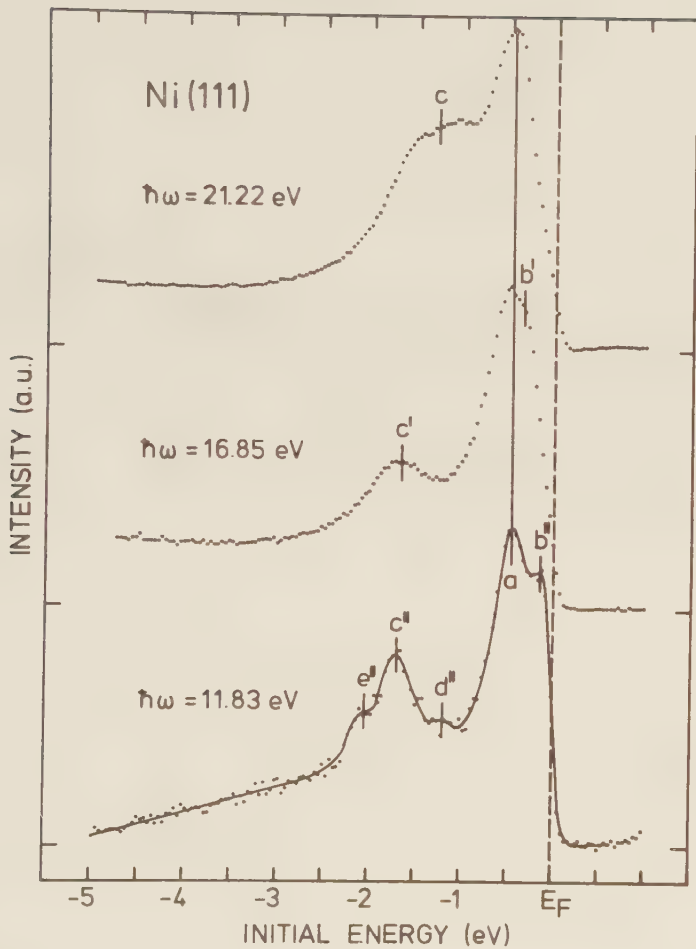


Abb. 20: Energieverteilungen der an einer Ni (111)-Fläche gemessenen Photoelektronen (Heimann und Neddermeyer 1976).

Ni (111)

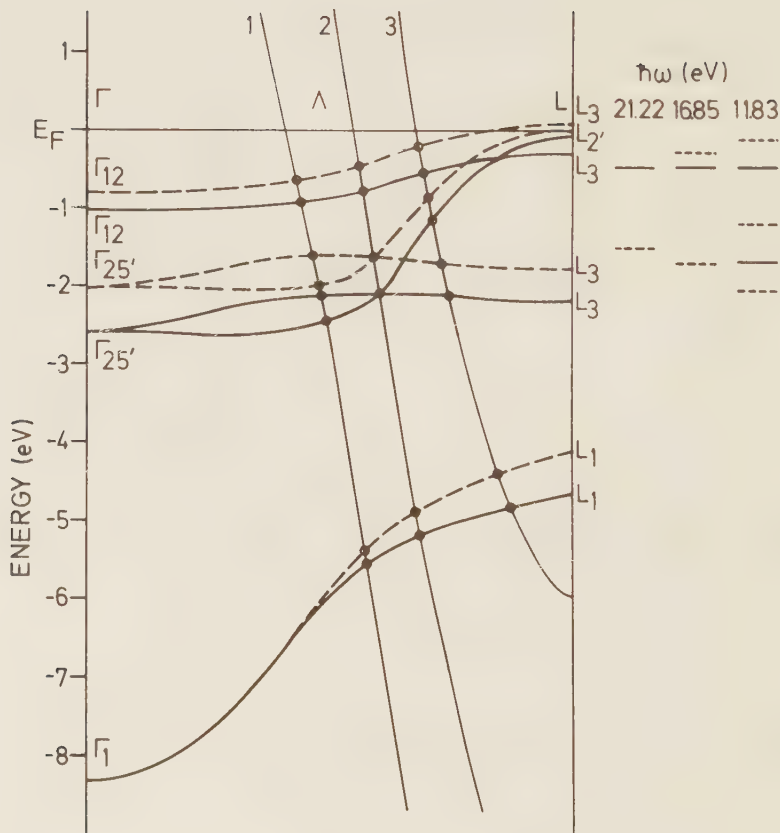


Abb. 21: Bandstruktur von Ni in der Γ -L-Richtung nach Marshall (1976). Die durchgezogenen Linien geben die Majoritäts- und die gestrichelten Linien die Minoritätsspinbänder wieder. Die mit 1, 2 und 3 bezeichneten Linien entsprechen unbesetzten Valenzbändern, die um die Photonenenergie (21,22 eV, 16,85 eV und 11,83 eV) nach unten verschoben wurden. Die Kreuzungen markieren mögliche direkte Übergänge.

läuft, keine Übergänge beobachtet werden. Die Maxima c, c' und c'', ebenso wie e' und d' lassen sich gut direkten Übergängen aus dem d-Bandbereich von -2,5 bis -1,0 eV zuordnen. Die Schultern b' und b'' verschieben sich mit abnehmender Photonenenergie zum Fermi-niveau. Betrachtet man das von Γ_{12} nach L_3 laufende Minoritätsspinband, so zeigen die Schnittpunkte dieses Bandes mit den verschobenen Valenzbändern das gleiche Verhalten und wir können der Schulter (b', b'') direkte Übergänge aus diesem Minoritätsspinband zuordnen.

Die Hauptlinie a ändert ihre energetische Lage mit der Photonenenergie nicht. Wollte man dieses Verhalten mit direkten Übergängen erklären, benötigt man ein sehr flaches d-Band etwa 0,5 eV unterhalb E_F , das die Theorie aber nicht angibt. Außerdem sind in diesem Energiebereich keine Endzustände durch direkte Übergänge erreichbar. Wir deuten daher dieses Maximum a durch einen Oberflächen-Photoemissionsprozeß aus Zuständen hoher Zustandsdichte der Majoritätsspinelektronen bei L_3 . Dies entspricht zugleich dem Maximum der Majoritätsspinelektronen, das damit auf ca. -0,5 eV festgelegt wird.

Unter der Annahme, daß diese Deutung richtig ist, läßt sich eine weitere Folgerung ableiten. Die Schulter b' aus dem Spektrum für 11,83 eV haben wir einem direkten Übergang aus dem obersten Minoritätsspinband und a dem Maximum der Majoritätsspinelektronen bei L_3 zugeordnet. Da der direkte Übergang in der Nähe des L-Punktes stattfindet, kann man aus der Messung die Austauschspaltung zweier Bänder abschätzen, die entsprechend der Differenz der Strukturen a und b' größer als 0,3 eV sein sollte.

4.2.1.2 Die (100) - Fläche

Die an der (100) - Fläche gemessenen Spektren sind in der Abb. 22 dargestellt. Alle auftretenden Strukturen verschieben ihre energetische Lage mit der Photonenenergie ($a \rightarrow a' \rightarrow a''$ und $b \rightarrow b' \rightarrow b''$). Das Maximum h wird durch eine Wasserstoffverunreinigung der Gasentladungslampe verursacht. Deutlich zu erkennen

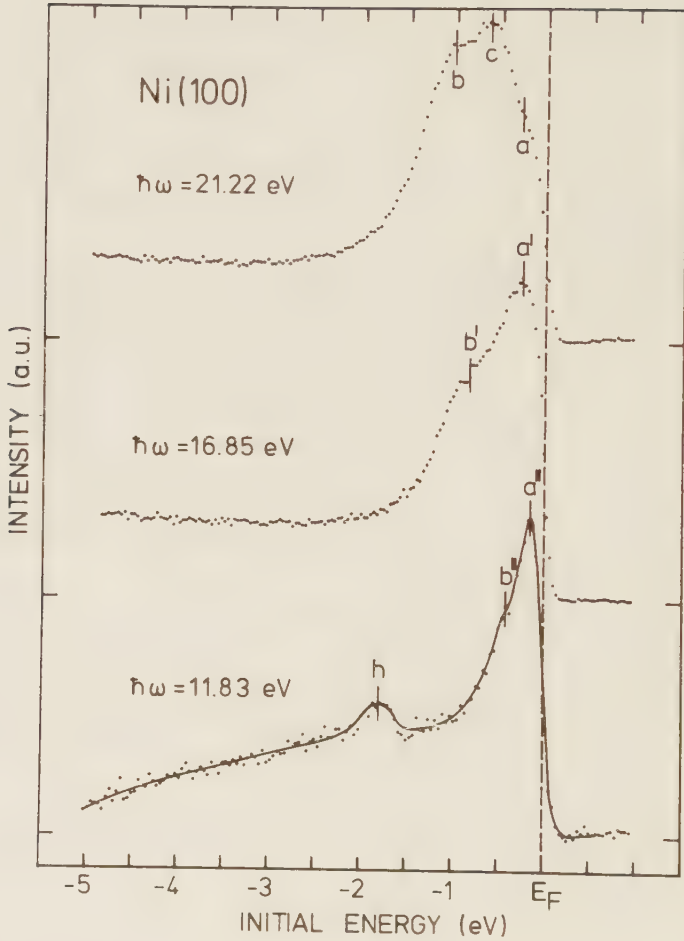


Abb. 22: Energieverteilungen der an einer Ni (100)-Fläche gemessenen Photoelektronen (Heimann und Neddermeyer 1976).

Ni(100)

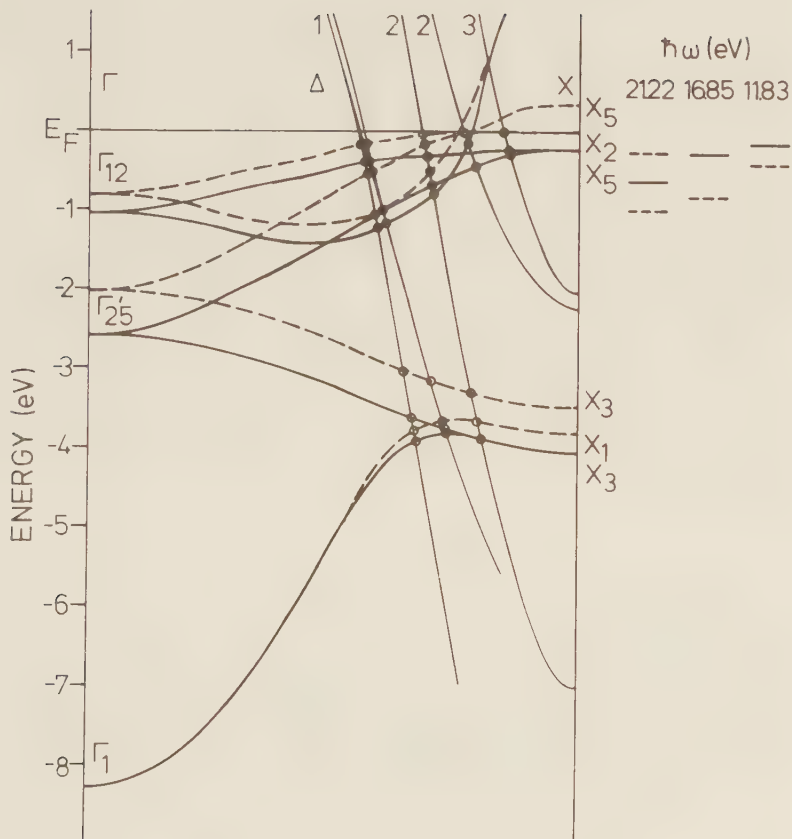


Abb. 23: Bandstruktur von Ni in der Γ X-Richtung nach Marschall (1976). Einzelheiten siehe Abb. 21.

ist eine Verminderung der Basisbreite der Spektren mit abnehmender Photonenenergie von ca. 1,8 eV bei Heliumstrahlung bis ca. 0,6 eV bei Argonstrahlung. Dieses Verhalten ist in sehr guter Übereinstimmung mit der in Abb. 23 wiedergegebenen Bandstruktur in der Γ X-Richtung und qualitativ ebenfalls mit Messungen von Nguyen et al. (1976). Die Bezeichnungen und die Markierung möglicher direkter Übergänge entsprechen denen der Abb. 21. Für eine Photonenenergie von 21,22 eV ergeben sich entsprechend den Schnittpunkten der Linien 1 mit den d-Bändern eine Vielzahl direkter Übergänge bis zu einer Energie von -1,5 eV in guter Übereinstimmung mit der Messung. Erwähnt werden muß dabei allerdings, daß von den tiefer liegenden Bändern von Γ_1 und Γ_{25} , nach X_1 und X_3 keine Übergänge beobachtet werden. Ein Grund dafür kann nicht angegeben werden, eventuell hat die Lebensdauerverbreiterung einen gewissen Einfluß (Höchst et al. 1976). - Mit abnehmender Photonenenergie nimmt die energetische Tiefe der möglichen direkten Übergänge ab, was vom Experiment bestätigt wird. Infolge der zahlreichen möglichen direkten Übergänge können in den Spektren keine einzelnen Strukturen aufgelöst werden.

4.2.1.3 Die (110) - Fläche

Qualitativ verschieden zu der (111)- und (100)-Fläche sind die Ergebnisse, die an der (110)-Fläche erhalten wurden. Wie in Abb. 24 zu erkennen ist, bestehen die Spektren im wesentlichen aus einer scharfen Linie a bei ca. -0,15 eV, deren energetische Lage unabhängig von der Photonenenergie ist. Direkte Übergänge scheiden daher für eine Deutung dieser Linie aus, allenfalls könnten die sehr schwachen Strukturen b und b' durch direkte Übergänge erklärt werden. Das mit h bezeichnete Maximum ist wieder auf eine Störlinie der Gasentladungslampe zurückzuführen.

Zwei Möglichkeiten können für das Zustandekommen der Linie a angegeben werden. Einmal kann wie im Falle der Gold (110) - Fläche ein Oberflächen-Photoemissionsprozeß durch nicht-direkte Übergänge zu einer Abbildung der Zustandsdichte führen. In

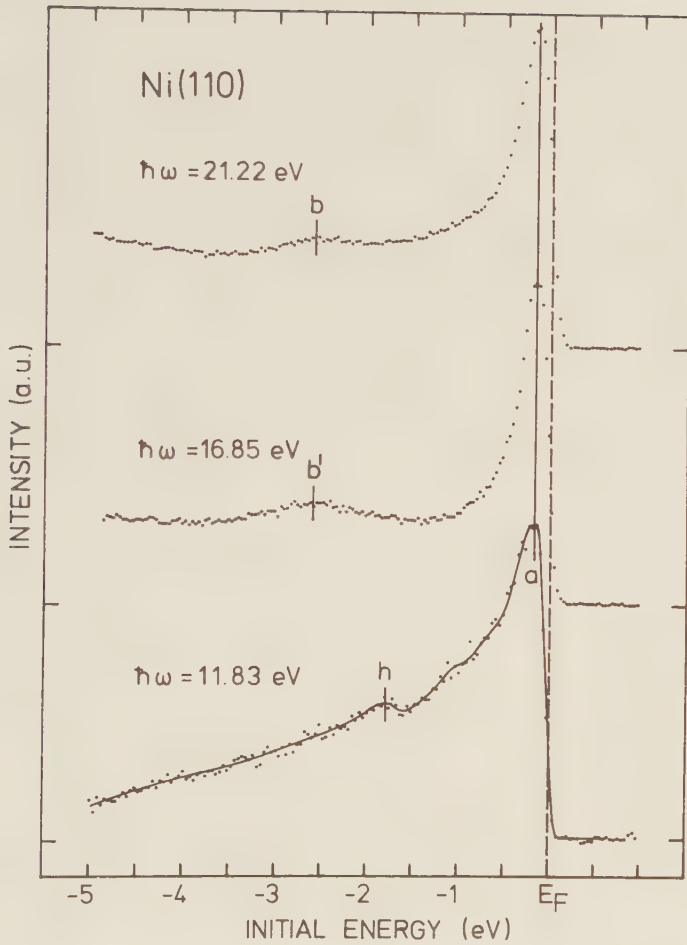


Abb. 24: Energieverteilungen der an einer Ni (110)-Fläche gemessenen Photoelektronen (Heimann und Neddermeyer 1976).

diesem Fall würde Linie a dem Maximum der Majoritätsspinelekttronen am X-Punkt entsprechen. Die Lage der Linie a von ca. $-0,15$ eV ist in guter Übereinstimmung mit der Lage des X_2 -Niveaus der Bandstruktur von $-0,22$ eV. Das Maximum der Majoritätsspinelekttronen in der gesamten Brillouinzone ist jedoch, wie sich aus der Messung an der (111) - Fläche ergeben hat, bei etwa $-0,5$ eV zu lokalisieren. Dieses wird nämlich von einem flachen Band erzeugt, das von L_3 über die Q-Richtung durch weite Teile der Brillouinzone verläuft und nur in der Nähe des X-Punktes zum Fermi-niveau ansteigt. Mit dieser Deutung ergibt sich ein konsistentes Verhalten zu den (110) - Flächen der Edelmetalle.

Die andere Möglichkeit wäre, der Linie a Emission aus Oberflächenzuständen zuzuordnen. Für diese Möglichkeit spricht die Empfindlichkeit der Intensität von a bezüglich einer Verunreinigung der Oberfläche mit Sauerstoff. Bereits durch eine Bedeckung mit etwa einer halben Monolage O_2 wird die Intensität drastisch vermindert. Die Linie a ist wahrscheinlich auch für das Zustandekommen des hochenergetischen Maximums bei den Messungen an polykristallinen Flächen verantwortlich, welches ebenfalls stark auf Verunreinigungen der Oberfläche reagiert und nahezu dieselbe energetische Lage besitzt (Eastman und Cashion 1971). Gegen die Interpretation durch Emission aus Oberflächenzuständen spricht die Tatsache, daß sich die Intensität als Funktion der Photonenenergie nicht ändert, wie es sehr deutlich an dem Oberflächenzustand von Gold und den anderen Edelmetallen zu sehen war. Außerdem ist das Auftreten einer Bandlücke, welche die Bedingung für die Existenz von Oberflächenzuständen erfüllt, in der (110) - Richtung unwahrscheinlich.

4.2.2 Photoemissionsmessungen an Eisen

Mit ultravioletem Licht angeregte Photoemissionsspektren von Eisen sind bisher nur wenige veröffentlicht worden (Eastman 1969, 1971). Der Grund dafür mag sein, daß saubere Oberflächen nur schwierig herzustellen sind. Hauptsächlich liegt dies an der geringen Reinheit des Ausgangsmaterials. Verunreinigungen durch Sauerstoff verursachen ein breites Maximum bei etwa -5 bis -6 eV und können ebenfalls Strukturen am Fermi-niveau beeinflussen. XPS-Messungen existieren in größerer Anzahl (Fadley und Shirley 1968, Hüfner und Wertheim 1974, Szalkowski und Megerle 1974, Ley et al. 1974, Höchst et al. 1976), doch reicht die Auflösung nicht aus, um eindeutige Schlüsse auf die Bandstruktur zuzulassen. Soweit uns bekannt ist, wurden Untersuchungen an Eisen-Einkristallen bisher nicht veröffentlicht.

Die Abb. 25 zeigt den Vergleich zwischen der bei 21,22 eV gemessenen Energieverteilung von polykristallinem Eisen und einer Zustandsdichteberechnung von Singh, Wang und Callaway (1975). Die Form der experimentellen Kurve wird im wesentlichen durch drei Maxima bestimmt, wobei das bei ca. -5,5 eV liegende einer restlichen Sauerstoffbedeckung zugeordnet werden kann. Die theoretische und experimentelle Kurve wurden gegeneinander verschoben, so daß die Hauptmaxima die gleiche energetische Lage bekamen. Die theoretische Fermikante liegt dadurch allerdings um ca. 0,5 eV höher als die experimentell ermittelte. Nach der Verschiebung erhält man gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, was die Zahl der Strukturen und die Breite des gesamten Spektrums betrifft. Das erste Maximum der Zustandsdichte wird durch ein flaches Band der Majoritätsspinelektren verursacht, dessen Lage damit zu etwa 0,6 eV unterhalb E_F bestimmt ist. Mit "appearance-potential"-Messungen (Ertl und Wandelt 1975) und Röntgenstrahlen-Kontinuums-Isochromaten-Messungen (Turtle und Liefeld 1973) kann die Zustandsdichte der unbesetzten Leitungsbänder knapp über der Fermienergie untersucht werden. Im Falle von Eisen ergab sich ein Maximum bei ca. 1,0 bis 1,3 eV, das man dem Maximum der Minoritätsspinelektren zuord-

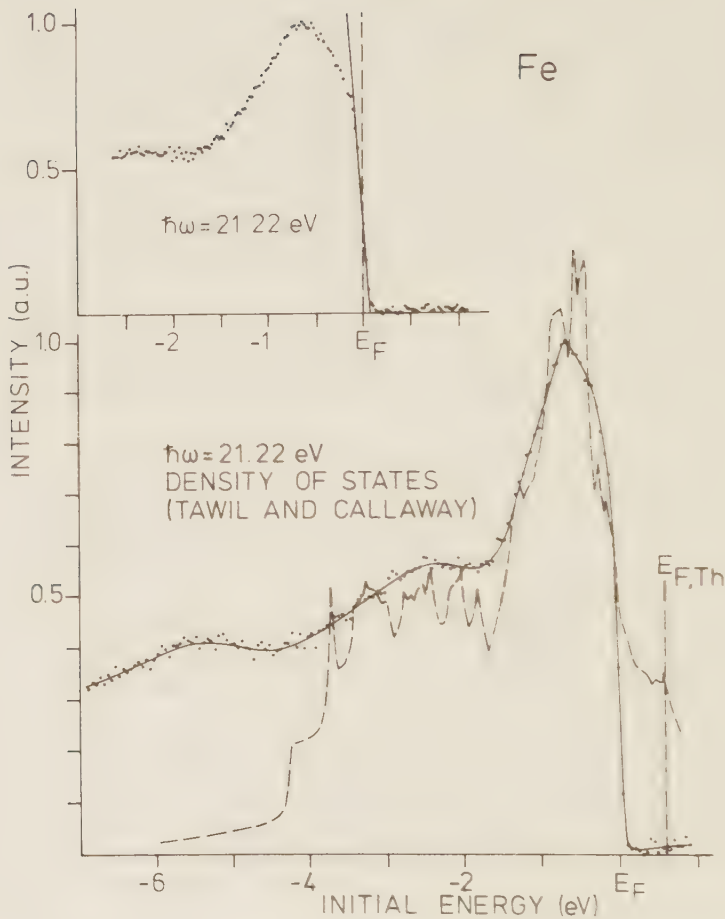


Abb. 25: Vergleich des an polykristallinem Eisen gemessenen Photoelektronenspektrums (Photonenenergie 21,22 eV) mit einer Zustandsdichte (Singh et al. 1975, Pessa et al. 1976). Die theoretische Kurve wurde um ca. 0,6 eV zu höheren Energien verschoben. Im linken oberen Teil wird die Festlegung der Fermikante demonstriert.

nen kann. Damit läßt sich ein Wert für die Austauschaufspaltung abschätzen, der nach den Experimenten nicht größer als 1,9 eV ist. Der theoretische Wert der Bandstrukturechnung beträgt dagegen 2,35 eV (Singh et al. 1975, Tawil und Callaway 1973).

Die relativ gute Übereinstimmung zwischen der an polykristallinem Eisen gemessenen Energieverteilungen und der Zustandsdichte ließ hoffen, aus Untersuchungen der Fe-Einkristallflächen noch detailliertere Aussagen über die Bandstruktur zu erhalten. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Metallen kristallisiert Eisen bei Zimmertemperatur im kubisch raumzentrierten Gitter. Es ist daher nicht zu erwarten, daß sich die Einkristallflächen hinsichtlich der Mechanismen der Photoemission ähnlich verhalten, wie es die flächenzentrierten Metalle gezeigt haben. Man sollte daher zum Vergleich Messungen an anderen bcc-Metallen heranziehen, wobei sich besonders Wolfram anbietet, das photoelektronenspektroskopisch bereits gründlich untersucht ist (Feuerbacher und Christensen 1974). Wie die Ergebnisse dieser Autoren zeigen, sind dieselben Prozesse zu erwarten, wie sie in der vorliegenden Arbeit an Gold gefunden wurden, nämlich direkte Übergänge im Volumen, Oberflächenemission und Emission aus Oberflächenzuständen. Im Gegensatz zu den fcc-Metallen treten diese Prozesse allerdings bei allen Oberflächen auf. Außerdem wurde an Wolfram beobachtet, daß durch Oberflächenemission Oberflächenzustandsdichten gemessen werden, deren energetische Breite geringer als die der eindimensionalen Volumenzustandsdichte ist.

4.2.2.1 Die (110) - Fläche

Die Energieverteilungen der normal zur (110) - Fläche gemessenen Photoelektronen sind in Abb. 26 dargestellt. Auffallend ist eine ausgeprägte Linie a, deren energetische Lage nicht von der Photonenenergie abhängt. Bei 21,22 eV Photonenenergie tritt zusätzlich eine Struktur b auf, die wahrscheinlich einem direkten

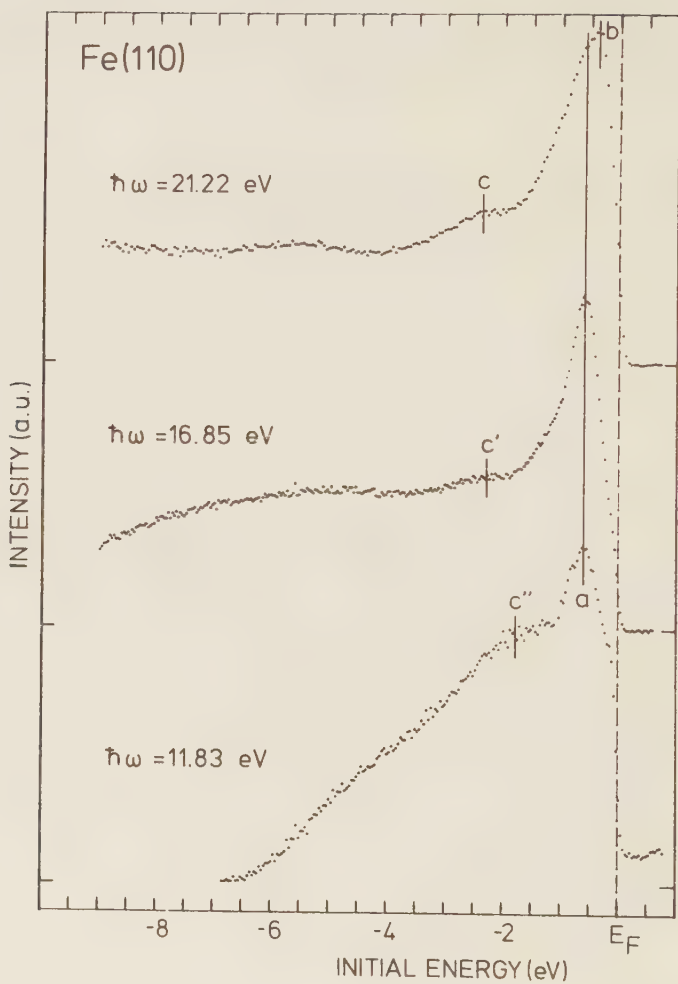


Abb. 26: Energieverteilungen der an einer Fe (110)-Fläche gemessenen Photoelektronen.

Übergang entspricht. Zum Vergleich benötigen wir die Bandstruktur in der Γ -N-Richtung der Brillouinzone (Abb. 27). Der Bandkomplex, der hauptsächlich zum Maximum der Majoritätsspinelektronen beiträgt, erstreckt sich in dieser Richtung von Γ_{12}' nach N_4' . Diese Bänder liefern einen großen Beitrag zur eindimensionalen Zustandsdichte, so daß wir Linie a einer Oberflächenemission aus diesem Bereich zuordnen können. Die energetische Lage der Linie a von -0,6 eV stimmt sehr gut mit der aus den Messungen an polykristallinem Eisen bestimmten Lage dieser Bänder überein. Damit konnte die Lage des Maximums der Majoritätsspinelektronen ebenfalls mit den Messungen an den Einkristallen bestätigt werden. Da dieser Bandkomplex jedoch sehr flach ist, kann nicht ganz ausgeschlossen werden, daß Linie a durch direkte Übergänge aus diesen Zuständen hervorgerufen wird. Dies würde aber entweder ein sehr steiles unbesetztes Valenzband voraussetzen, oder aber in entsprechenden Abständen drei Valenzbänder, was allerdings nicht sehr wahrscheinlich erscheint. Eine genaue Klärung kann erst dann erfolgen, wenn die höheren Valenzbänder bekannt sind.

Die schwach ausgeprägten Strukturen c, c' und c'' erstrecken sich über einen Bereich, in dem sich eine Bandlücke der Minoritätsspinelektronen von ca. -2,0 bis -3,2 eV befindet. Innerhalb dieser Bandlücke existieren jedoch Majoritätsspinbänder, von denen direkte Übergänge stattfinden können. Eine andere Möglichkeit zur Erklärung dieser Strukturen wäre die folgende: An der Oberfläche kann infolge der fehlenden nächsten Nachbarn der Atome eine Verschmälerung der d-Bänder auftreten und damit eine Verschiebung der Bandlücke zu höheren Energien bewirken. Struktur c und c' könnten demnach dem unteren Bandrand dieser Lücke entsprechen und durch einen Oberflächenemissionsprozeß verursacht werden.

In der Γ -N-Richtung der Brillouinzone existiert eine relativ große Bandlücke oberhalb des Fermi-niveaus, deren unterer Rand N_3' in Abb. 27 zu sehen ist. Aus der sehr ähnlichen Bandstruktur von Wolfram (Christensen und Feuerbacher 1974) könnte man schließen, daß der obere Rand bei etwa 7,5 eV oberhalb E_F liegt. Für eine Photonenenergie von 11,83 eV bedeutet dies, daß für Ausgangsenergien unterhalb von ca. -3,5 eV keine blochartigen Endzu-

stände zur Verfügung stehen. Trotzdem werden Elektronen in diesem Bereich beobachtet. Da in anderen Richtungen Blochzustände mit diesen Endenergien existieren, können elastisch gestreute Elektronen beitragen. Eine andere Möglichkeit ist der von Feibelman und Eastman (1974) behandelte Fall der "band-gap"-Emission, der sich von der bisher beschriebenen Oberflächenemission dadurch unterscheidet, daß sich die Endzustände in einer Bandlücke befinden.

4.2.2.2 Die (100) - Fläche

Die Abb. 28 zeigt die Spektren der (100) - Fläche. Ebenso wie bei der (110) - Fläche sind nur wenige Strukturen zu erkennen, die ihre energetische Lage mit der Photonenenergie ändern. Kennzeichnend für diese Fläche ist eine sehr scharfe Linie a direkt an der Fermikante in einem Abstand von nur 0,15 eV. Dieser geringe Abstand läßt darauf schließen, daß dies kein Maximum der Zustandsdichte ist, sondern daß die stark ansteigende Zustandsdichte vom Ferminiveau geschnitten wird. Vergleichen wir damit die Bandstrukturrechnung (Abb. 27) in der Γ H-Richtung, so sehen wir, daß für diese Zustände nur die Bänder bei $H_{25}^{\uparrow}$ in Frage kommen. Die energetische Lage dieser Bänder knapp oberhalb E_F wird durch Fermiflächenmessungen bestätigt (Gold et al. 1971, Baraff 1973). Wir ordnen daher der Linie a einer Oberflächenemission aus Zuständen hoher Zustandsdichte in der Nähe des Punktes $H_{25}^{\uparrow}$ zu.

Das Maximum b verändert seine energetische Lage ebenfalls nicht mit der Photonenenergie. Das entsprechende Maximum der Zustandsdichte in der Γ H-Richtung liegt bei etwa -2,5 eV in der Nähe von $H_{12}^{\downarrow}$ und wird durch Bänder der Minoritätsspinelektronen verursacht, in guter Übereinstimmung mit der Messung. Die schwach ausgeprägten bei etwa -3,5 eV liegenden Strukturen e' und e'' könnten einem Maximum der Zustandsdichte der Majoritätsspinelektronen bei -4 eV zugeordnet werden. Die Strukturen c und d'' werden durch direkte Übergänge verursacht. Ohne Kenntnis der unbesetzten Valenzbänder läßt sich ihnen jedoch

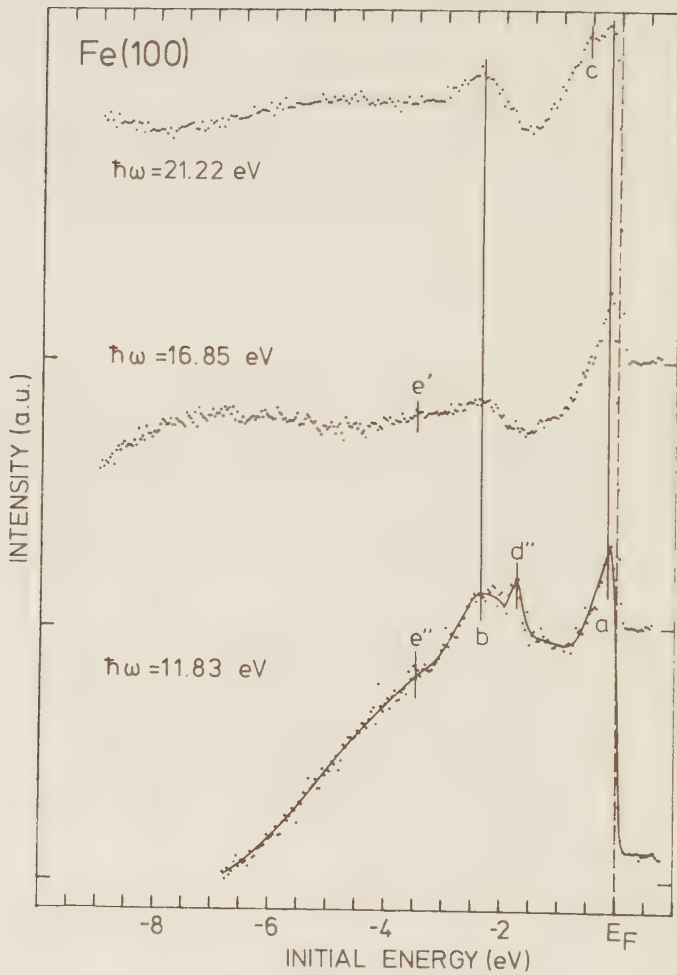


Abb. 28: Energieverteilungen der an einer Fe (100)-Fläche gemessenen Photoelektronen.

kein bestimmtes Band zuordnen.

4.2.2.3 Die (111) - Fläche

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Flächen zeigt die (111) - Fläche ein ganz anderes Verhalten, wie aus der Abb. 29 zu ersehen ist. Alle auftretenden Strukturen verändern ihre energetische Lage mit der Photonenenergie, oder treten nur bei einer bestimmten auf. Auf direkte Übergänge weist ebenfalls die Form der Linien a, a', a'', b' und b'' hin, die nahezu lorentzförmig sind und bei a' und a'' nur eine Halbwertsbreite von ca. 0,25 eV besitzen. Ein Vergleich mit der Bandstrukturrechnung (Abb. 27) in der Richtung Γ P zeigt, daß den Linien a, a' und a'' ein von $\Gamma_{12}^{\uparrow}$ nach $P_3^{\uparrow}$ laufendes flaches Band der Majoritätsspinelektronen zugeordnet werden kann. Die Verschiebung der Maxima b, b' und b'' weist auf direkte Übergänge aus einem Minoritätsspinband hin, das von $\Gamma_{25}^{\downarrow}$ nach $P_4^{\downarrow}$ läuft. Das in diesem Energiebereich ebenfalls vorhandene, von $\Gamma_{25}^{\uparrow}$ ausgehende Majoritätsspinband ist sehr steil, so daß direkte Übergänge aus diesem Band eine stärkere Abhängigkeit von der Photonenenergie zeigen sollten. Die schwachen Strukturen e' und d' treten nur bei einer Photonenenergie von 16,85 eV auf, wobei e' mit direkten Übergängen aus den beiden von Γ_1 nach P_4 verlaufenden sp-artigen Bändern der Majoritäts- und Minoritätsspinelektronen zu deuten ist. Gerade an dieser Fläche könnte die Deutung der Spektren wesentlich verbessert werden, wenn die höheren Valenzbänder bekannt wären.

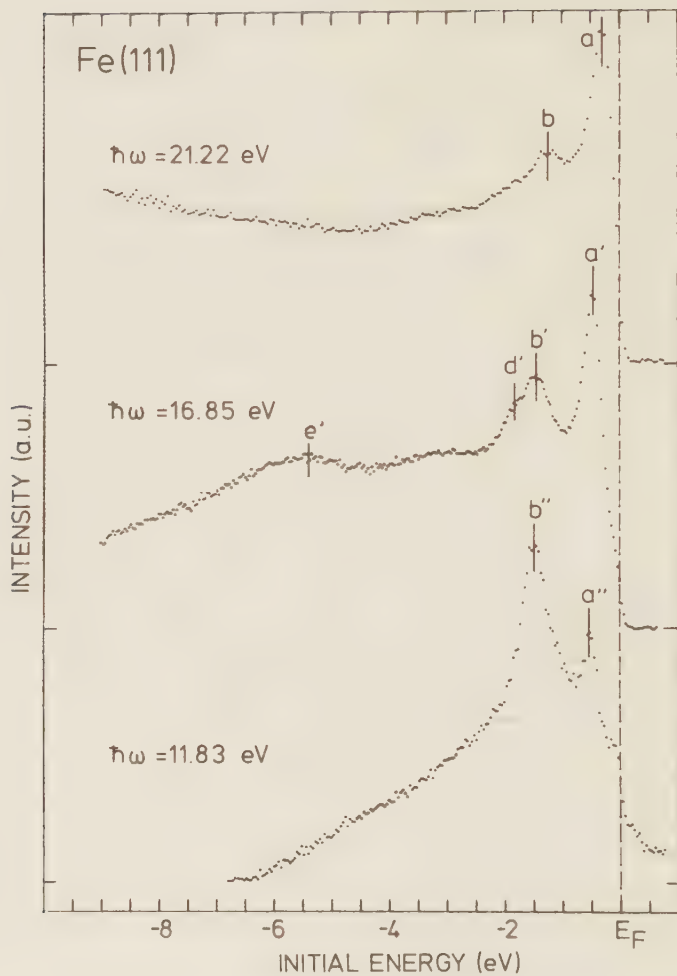


Abb. 29: Energieverteilungen der an einer Fe (111)-Fläche gemessenen Photoelektronen.

4.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse an Ni und Fe

Die Messungen an Nickel- und Eisen-Einkristallflächen haben gezeigt, daß sich alle Spektren im Rahmen der Bandstrukturechnungen qualitativ deuten lassen. Es konnten direkte Übergänge identifiziert werden, die bei Nickel sehr gut den Verlauf der Bänder und deren energetische Lage wiedergeben. Bei Eisen war dies schwieriger, jedoch zeigen die Ergebnisse auch hier einen klaren Bezug zur Bandstruktur. Ebenso nachgewiesen werden konnte der Oberflächenemissionsprozeß, der im wesentlichen die eindimensionale Zustandsdichte der entsprechenden Richtung wiedergibt. Ein Schmälerwerden der d-Bänder an der Oberfläche, wie es bei Wolfram beobachtet wurde (Feuerbacher und Christensen 1974), konnte an Hand der beobachteten Spektren nicht bestätigt werden. Oberflächenzustände, wie sie für Eisen (Caruthers und Kleinman 1974, Dempsey et al. 1975, 1976) und Nickel (Desjonquères und Cyrot-Lackmann 1975, Haydock et al. 1972) vorhergesagt waren, konnten nicht identifiziert werden. Unter der Annahme einer korrekten Deutung der Spektren ergab sich für Nickel eine Austauschspaltung größer als 0,3 eV und für Eisen von 1,9 eV. Die Lage des Maximums der Majoritätsspinelektroden wurde bei Nickel zu 0,5 eV und bei Eisen zu 0,6 eV unterhalb des Fermi-niveaus bestimmt.

Auf Grund der Messungen ergaben sich keine Anhaltspunkte, daß die SSW-Theorie des Bandmagnetismus nicht auf die Photoemission anwendbar ist. Die Photoemissionsmessungen an polykristallinem Nickel (Pierce und Spicer 1972) und Eisen (Fadley und Shirley 1968) oberhalb und unterhalb der Curietemperatur wurden unter der Voraussetzung durchgeführt, daß die Austauschspaltung bei Erreichen der Curietemperatur gegen Null geht. Neuere Arbeiten weisen jedoch darauf hin, daß auch oberhalb T_C eine magnetische Ordnung bestehen bleibt (Sokoloff 1975), wenn auch mit großen Fluktuationen der magnetischen Bereiche. Die Bandstruktur sollte sich daher bei Erreichen von T_C nicht wesentlich ändern. Die früheren Messungen der Spinpolarisation photoemittierter Elektronen aus polykristallinem Nickel wurden dahingehend interpretiert, daß die SSW-Theorie keine gute Beschreibung des Ferro-

magnetismus von Nickel liefert (Alder et al. 1973, Busch et al. 1971). Neuere Messungen der Spinpolarisation an Ni-Einkristallen ergaben jedoch eine relativ gute Übereinstimmung mit den Bandstrukturechnungen (Erbudak et al. 1976).

Auffallend bei den an Nickel und Eisen durchgeführten Messungen ist, daß scharfe Strukturen nur in der Nähe der Fermienergie beobachtet werden können. Tiefer liegende Strukturen sind relativ breit und schwach ausgeprägt. Dies könnte ihre Ursache in einer Lebensdauerverbreiterung der Übergänge haben, denn die Lebensdauer eines Lochs im Valenzband ist infolge der hohen Zustandsdichte am Fermi-niveau sehr gering (Höchst et al. 1976, Pendry 1976).

5. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden Photoemissionsmessungen an Gold-, Nickel- und Eisen-Einkristallen beschrieben. Es hat sich bestätigt, daß die Photoelektronenspektroskopie eine sehr brauchbare Methode ist, die elektronische Struktur von Metallen zu untersuchen. Bei der Messung der Elektronen senkrecht zur Oberfläche ist eine einfache Zuordnung der Spektren zu hochsymmetrischen Richtungen der Brillouinzone möglich.

An Gold wurden hauptsächlich die bei der Photoemission auftretenden Mechanismen untersucht. Diese Untersuchungen führten mit den Messungen an Kupfer und Silber zu folgenden Ergebnissen: a) Es treten direkte, k-erhaltende Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Valenzbändern auf, die sich im gemessenen Spektrum dadurch identifizieren lassen, daß sie entsprechend dem Verlauf der Bänder ihre energetische Lage in Abhängigkeit von der Photonenenergie ändern. b) Ein mit Oberflächenemission bezeichneter Prozeß konnte an den (110) - Flächen der fcc-Metalle nachgewiesen werden. Dieser Prozeß führt im wesentlichen zu Spektren, die die eindimensionale Zustandsdichte der entsprechenden Richtung in der Brillouinzone wiedergeben. Strukturen, die durch diesen Prozeß verursacht werden, verändern ihre energetische Lage nicht mit der Photonenenergie. c) Erstmals konnte ein besetzter Oberflächenzustand an der (111) - Fläche von Gold identifiziert werden, der sich in der sp-Hybridisierungslücke am L-Punkt befindet. Ebenfalls angegeben wurde dessen Energieabhängigkeit von der Parallelkomponente des Wellenvektors. d) An einer Au (111) - Fläche wurden Energieverteilungen der Elektronen unter verschiedenen Winkeln bezüglich der Probennormalen gemessen. Die erhaltenen Strukturen zeigten eine starke Abhängigkeit vom Austrittswinkel der Elektronen. Eine Deutung dieser Spektren war jedoch nicht möglich. Was die von Christensen und Seraphin angegebene Bandstruktur von Gold betrifft, konnte die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment deutlich verbessert werden, wenn der gesamte d-Bandkomplex um ca. 0,35 eV zu tieferen Energien verschoben wurde.

Eine Selbstenergiekorrektur der Leitungsbänder von 10 % führte ebenfalls zu einer verbesserten Übereinstimmung.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse an Gold war es möglich, auch die Photoemissionsmessungen an Nickel und Eisen zu deuten. Bei Nickel ergab der Vergleich der Messungen mit einer von Marschall berechneten Bandstruktur gute Übereinstimmung. Der Verlauf und die Lage der d-Bänder wurden durch die Messung gut bestätigt. Für die Austauschaufspaltung wurde im Rahmen der angegebenen Interpretation eine untere Grenze von 0,3 eV ermittelt. Die Lage des Maximums der Majoritätsspinelektronen konnte zu 0,5 eV unterhalb der Fermienergie angegeben werden.

Bei Eisen waren die Verhältnisse weniger übersichtlich, da in der Bandstrukturechnung die höher liegenden Valenzbänder nicht angegeben waren und daher eine Deutung direkter Übergänge erschwert wurde. Jedoch zeigte es sich auch hier, daß die wesentlichen Strukturen der Messungen einen starken Bezug zu der Bandstruktur haben. Für die Austauschaufspaltung konnte ein Wert von ca. 1,9 eV und für die Lage des Maximums der Majoritätsspinelektronen ein Wert von 0,6 eV unterhalb des Fermi-niveaus angegeben werden.

Aus unseren Messungen konnten keine Gesichtspunkte abgeleitet werden, welche die Anwendbarkeit der SSW-Theorie für die Photoemission in Zweifel zogen.

ANHANG

Für die Interpretation der Messungen an Gold wurden Rechnungen durchgeführt, die kurz skizziert werden sollen. Für die (100)- und (110)-Fläche beschränkten sich die Berechnungen der Zustandsdichte und der direkten Übergänge auf eine Dimension der Brillouinzone. Die in der Γ X- und Γ KX-Richtung von Christensen und Seraphin (1971) gegebene Bandstruktur (RAPW-Rechnung) war nur in wenigen k-Punkten bekannt. Durch Interpolation dieser Werte mit Hilfe von "spline"-Funktionen konnten die Energiebänder in analytischer Form dargestellt werden. Mit einer Histogrammtechnik (Energieraster 0,1 eV) wurden in kleinen k-Schritten (0,01 in Einheiten von $\pi/4a$) die Zustandsdichte und direkte Übergänge berechnet. Bei der Zustandsdichteberechnung wurde die endliche Winkelauflösung des Analysators durch einen Faktor proportional zu k^2 simuliert, um die am Γ -Punkt auftretenden Singularitäten nicht so stark hervortreten zu lassen.

Um für die Messungen an der (111)-Fläche von Gold eine bessere Übereinstimmung mit der Theorie zu erreichen, war es vorteilhaft, Veränderungen an der Bandstruktur vorzunehmen. Außerdem sollte es möglich sein, bei der Berechnung direkter Übergänge auch die endliche Winkelauflösung und deren Einfluß auf die Energieverteilungen zu erfassen. Zu diesem Zweck wurde ein von Mueller, Hodges, Ehrenreich und Lang angegebenes und von Smith und Mattheiss weiterentwickeltes Interpolationsverfahren programmiert (Mueller 1967, Hodges et al. 1966, Ehrenreich und Hodges 1968, Smith und Mattheiss 1974). Die damit erhaltene Modellbandstruktur wird mittels geeigneter Wahl der Parameter in den hochsymmetrischen Punkten an eine "first-principles"-Bandstruktur angepaßt. Die Züge dieses Interpolationsverfahrens seien hier kurz skizziert.

Zur Lösung der Schrödingergleichung des Problems wird ein Satz von Basisfunktionen vorgegeben. Als Repräsentanten der d-Wellenfunktionen nehmen wir Linearkombinationen der Atomorbitale (LCAO's) und als Darstellung der s- und p-Elektronen orthogonalisierte ebene Wellen (OPW's), die explizit zu den LCAO's

orthogonalisiert wurden. Die LCAO's lassen sich schreiben

$$|d_n\rangle = N^{1/2} \sum_{\vec{R}_1} e^{i\vec{k}\vec{R}_1} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_1) ; n = 1, \dots, 5$$

wobei N die Zahl der Atome im Kristall bedeutet und die Summe über alle Gitterplätze $\vec{R}_1$ geht. Die $\varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_1)$ sind atomare 3d-Wellenfunktionen und haben die Form

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= xyf(r)/r^2 & \varphi_2 &= yzf(r)/r^2 \\ \varphi_3 &= zxf(r)/r^2 & \varphi_4 &= (x^2 - y^2)f(r)/2r^2 \\ \varphi_5 &= \sqrt{3} (3z^2 - r^2)f(r)/6r^2 \end{aligned}$$

$f(r)$ ist die normierte radiale Funktion des isolierten Atoms. Die OPW's sind gegeben durch

$$|\phi_i\rangle = c_i^{-1} (|k_i\rangle - \sum_n |d_n\rangle \langle d_n | k_i \rangle)$$

mit $c_i = (1 - \sum_n |\langle d_n | k_i \rangle|^2)^{1/2}$.

Die $|k_i\rangle$ sind ebene Wellen mit dem reduzierten Wellenvektor $\vec{k}$ im 1/48 der Brillouinzone (fcc-Kristall) und den folgenden Wellenvektoren (in Einheiten von $\pi/4a$, a = Gitterkonstante):

$$\begin{aligned} \vec{k}_1 &= \vec{k} \\ \vec{k}_2 &= \vec{k} + (0, -16, 0) \\ \vec{k}_3 &= \vec{k} + (-8, -8, -8) \\ \vec{k}_4 &= \vec{k} + (-8, -8, 8) \end{aligned}$$

Diese Basis führt zu einer Blockgestalt der (9 x 9)-Hamiltonmatrix

$$H = \begin{pmatrix} H_{cc} & H_{cd} \\ H_{dc} & H_{dd} \end{pmatrix}.$$

Der (5×5) -Block H_{dd} enthält die Elemente $\langle d_n | H | d_m \rangle$, die in der von Fletcher (1952) angegebenen Form dargestellt werden. Diese Darstellung enthält acht Parameter E_0, Δ, A_1 bis A_6 . Die A_i geben die Dispersion der Bänder und E_0 bzw. $E_0 + \Delta$ die Energien der Γ'_{25} bzw. Γ_{12} Bänder an.

Die Elemente des Hybridisierungsblocks H_{cd} werden von Smith und Mattheiss folgendermaßen angegeben:

$$\langle \phi_i | H | d_n \rangle = B j_2(k_i R) Y_{2n}(\vec{k}_i).$$

B und R sind Parameter, j_2 ist die sphärische Besselfunktion zweiter Ordnung und die Y_{2n} sind reelle sphärische Harmonische. Für den Ebenen-Wellen-Block H_{cc} finden die Autoren

$$\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = \alpha k_i^2 \delta_{ij} + V_{ij} + S j_2(k_i R) j_2(k_j R) P_2(\hat{k}_i \hat{k}_j).$$

α, S und R sind Parameter, P_2 ist das gewöhnliche Legendrepoly-nom P_1 ($l=2$), $\hat{k}_i$ und $\hat{k}_j$ sind Einheitsvektoren in Richtung von $\vec{k}_i$ und $\vec{k}_j$, die V_{ij} sind Pseudopotentialkoeffizienten, von denen nur die drei niedrigsten V_{000}, V_{111} und V_{200} berücksichtigt und im konkreten Fall als Parameter angenommen werden.

Die vier hier angegebenen OPW's können nicht die volle Symmetrie des Kristalls wiedergeben, daher werden sogenannte Symmetrisierungsfaktoren F_i eingeführt, die diese Fehler beheben sollen. An den hochsymmetrischen Punkten sind die F_i entweder 0 oder 1. Außerhalb dieser Punkte variieren die F_i von 0 bis 1. Diese Faktoren werden in das Schema eingeführt, indem jedes Element $\langle \phi_i | H | d_n \rangle$ des Hybridisierungsblocks mit F_i und jedes Nicht-Diagonalelement des Ebenen-Wellen-Blocks $\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$ mit $F_i F_j$ multipliziert wird.

An hochsymmetrischen Punkten der Brillouinzone hat die Hamiltonmatrix eine sehr einfache Gestalt. Wenn die Werte der Bandstruk-

tur an diesen Punkten bekannt sind können daraus die Parameter für das Interpolationsschema gewonnen werden.

Relativistische Effekte können mit diesem Schema ebenfalls simuliert werden. Den größten Beitrag hierzu liefert die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Von den anderen relativistischen Effekten, wie Massenzunahme der Elektronen und Darwin-Term wird angenommen, daß sie in den anderen Parametern berücksichtigt werden können. Bei Hinzunahme der Spin-Bahn-Kopplung nimmt die Hamiltonmatrix folgende Gestalt an:

$$H = \begin{pmatrix} H_{cc} & H_{cd} & 0 & 0 \\ H_{dc} & H_{dd} + \xi M & 0 & \xi N \\ 0 & 0 & H_{cc} & H_{cd} \\ 0 & -\xi N^* & H_{dc} & H_{dd} + \xi M^* \end{pmatrix} .$$

Hierin sind N und M Spin-Matrizen, wie sie von Abate und Asdente (1965) angegeben wurden. ξ ist der Spin-Bahn-Parameter.

Für dieses oben beschriebene Verfahren wurde ein Fortran IV - Programm erstellt. In der (111) - Richtung brachte die beste Übereinstimmung mit den Messungen eine Bandstruktur, die mit den folgenden Parametern berechnet wurde:

α	0,01297	A_4	0,0191
V_{000}	-0,164	A_5	0,0054
V_{111}	0,00946	A_6	0,0182
V_{200}	0,009	Δ	0,0044
R	0,41	ξ	0,053
S	0,92		
B	1,45		
E_0	0,2002		
A_1	0,039		
A_2	0,0119		
A_3	0,0132		

In Abb. 50 wird diese interpolierte Bandstruktur mit der von Christensen und Seraphin (1971) berechneten verglichen, um zu verdeutlichen, daß eine befriedigende Übereinstimmung nur bis zu etwa 15 eV oberhalb der Fermienergie vorhanden ist. Bei noch höheren Energien werden die Fehler beträchtlich, was auf die Beschränkung auf nur vier OPW's zurückzuführen ist.

Mit dieser Bandstruktur können nun direkte Übergänge berechnet werden. Dies wurde für die (111)-Richtung durchgeführt und dabei, wie im folgenden beschrieben ist, vorgegangen.

Zunächst wurde die Brillouinzone in Kuben der Seitenlänge 0,5 (in Einheiten von $\pi/4a$) unterteilt. Innerhalb eines Würfels wurden an vier k-Punkten (der Mittelpunkt des Würfels und drei durch einen Zufallszahlengenerator ausgewählte k-Punkte) die Energieeigenwerte berechnet. Durch lineare Interpolation konnten innerhalb eines Würfels die Energiewerte an beliebigen k-Punkten ausgerechnet werden. Eine Zahl von 50 k-Punkten in jedem Würfel erwies sich als ausreichend, um die statistischen Schwankungen der Energieverteilungen genügend klein zu machen. Insgesamt wurden für ein Spektrum die Energieeigenwerte an 12550 k-Punkten berechnet. In eine Zelle eines Energierasters der Schrittweite 0,1 eV wurde nur dann ein Wert entsprechend dem Gewicht des k-Vektors addiert, wenn folgende drei Bedingungen erfüllt waren: a) die Anfangsenergie muß innerhalb der Zelle liegen. b) An einem bestimmten k-Punkt muß für die Anfangsenergie E_i , die Endenergie E_f und für eine vorgegebene Photonenenergie $\hbar\omega$ folgende Beziehung erfüllt sein:

$$|E_f - \hbar\omega - E_i| \leq \epsilon .$$

ϵ wurde in diesem Fall zu 0,5 eV gewählt.^{+) c)} Um die endliche Winkelauflösung des Analysators zu berücksichtigen, muß der k-Vektor in einem Kegel mit einem entsprechenden Öffnungswinkel

^{+) Um den Einfluß des Parameters ϵ zu testen, wurden auch Rechnungen mit einem ϵ von 0,05 eV durchgeführt. Die beobachteten Effekte in den Energieverteilungen waren relativ klein. Auf die angegebene Deutung der Spektren hatten sie keinen Einfluß.}

(in den angegebenen Fällen $\pm 5^\circ$) um die Λ -Achse liegen.

Das so entstandene Histogramm wurde anschließend mit einer Lorentzkurve der Halbwertsbreite 0,15 eV gefaltet. Die Transmissionswahrscheinlichkeiten der Elektronen durch die Oberfläche blieben unberücksichtigt, ebenso die Matrixelemente.

Der Einfluß des Öffnungswinkels des Analysators kann nach dem beschriebenen Verfahren in grober Weise wiedergegeben werden. Hierfür ist in Abb. 31 ein Beispiel angegeben. Bei dem Öffnungswinkel von 10° treten zusätzliche schwache Übergänge auf, außerdem werden einige Übergänge verbreitert. Dieser Effekt tritt deutlicher hervor, wenn der Öffnungswinkel zu 20° gewählt wird.

Es sei erwähnt, daß auch Zustandsdichterechnungen und Berechnungen der Flächen konstanter Energie um die Λ -Achse durchgeführt wurden. Unbefriedigend bei diesem Interpolationsverfahren ist die schlechte Wiedergabe der höher liegenden unbesetzten Valenzbänder, so daß nur bis Photonenenergien von ca. 16 eV in der (111)-Richtung mit einigermaßen richtigen Ergebnissen zu rechnen ist.

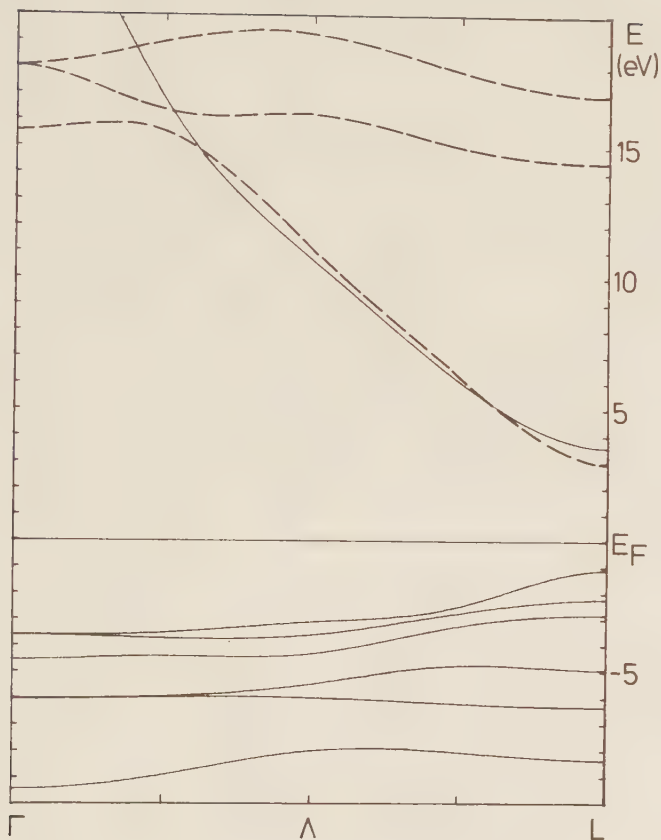


Abb. 30: Vergleich der Bandstruktur von Au in der Γ -L-Richtung. Durchgezogene Linien: Bandstruktur nach dem Interpolationsverfahren. Gestrichelte Linien: Die unbesetzten Valenzbänder nach Christensen und Seraphin (1971). Die besetzten Valenzbänder der von Christensen und Seraphin angegebenen Bandstruktur stimmen qualitativ (nicht in der energetischen Lage) mit den gezeichneten überein, wurden der Übersichtlichkeit wegen aber nicht eingetragen.

DIRECT MODEL

acceptance angle $\Delta\theta$

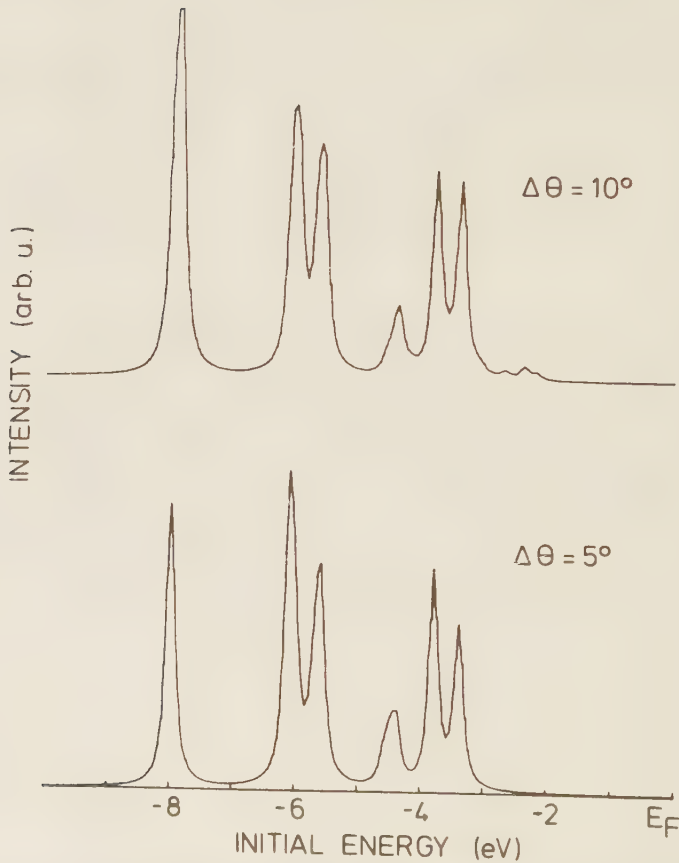


Abb. 31: Der Einfluß der Winkelauflösung auf die nach dem direkten Modell berechneten Energieverteilungen. Der Winkel $\Delta\theta$ bezieht sich auf die Λ -Achse.

LITERATURVERZEICHNIS

- Abate, E. und Asdente, M. (1965) Phys. Rev. 140, A1303
- Alder, H., Campagna, M. und Siegmann, H. C. (1973) Phys. Rev. B 8, 2075
- Baird, R. J., Wagner, L. F. und Fadley, C. S. (1976) Phys. Rev. Lett. 37, 111
- Baraff, D. R. (1973) Phys. Rev. B 8, 3439
- Berglund, C. N. und Spicer, W. E. (1964) Phys. Rev. 136, A1030
- Berglund, C. N. und Spicer, W. E. (1964) Phys. Rev. 136, A1044
- Bross, H. (1976) Der Einfluß der Oberfläche auf die elektronischen Eigenschaften von Festkörpern, Vorlesung an der Universität München im SS 1976
- Busch, C., Campagna, M. und Siegmann, H. C. (1971) Phys. Rev. B 4, 746
- Caruthers, E. und Kleinman, L. (1974) Phys. Rev. B 10, 376
- Chen, A. B. und Segall, B. (1976) Solid State Commun. 18, 149
- Christensen, N. E. und Seraphin, B. O. (1971) Phys. Rev. B4, 3321
- Christensen, N. E. und Feuerbacher, B. (1974) Phys. Rev. B10, 2349
- Christensen, N. E. (1976) Phys. Rev. B 13, 2698
- Dempsey, D. G., Kleinman, L. und Caruthers, E. (1975) Phys. Rev. B 12, 2932
- Dempsey, D. G., Kleinman, L. und Caruthers, E. (1976) Phys. Rev. B 13, 1489
- Desjonquères, M. C. und Cyrot-Lackmann, F. (1975) J. Phys. F 5, 1368
- Eastman, D. E. (1969) J. Appl. Phys. 40, 1387
- Eastman, D. E. (1971) J. Physique (Paris) 32, C1-293
- Eastman, D. E. und Cashion, J. K. (1971) Phys. Rev. Lett. 27, 1520
- Eastman, D. E. und Grobman, W. D. (1972) Phys. Rev. Lett. 28, 1327
- Egelhoff, W. F. und Perry, D. L. (1975) Phys. Rev. Lett. 34, 93
- Egelhoff, W. F., Linnett, J. W. und Perry, D. L. (1976) Phys. Rev. Lett. 36, 98

- Ehrenreich, H. und Hodges, L. (1968) in: Methods in Computational Physics Vol. 8, Academic Press NY and Lond., ed. B. Alder, S. Fembach, M. Rotenberg
- Erbudak, M., Meier, F. und Siegmann, H. C. (1976) in: Proceedings of an Int. Symposium of Photoemission, (ESA SP-118, Rev. 1), Nordwijk, The Netherlands, ed. R. F. Willis, B. Feuerbacher, B. Fitton, C. Backx
- Ertl, G. und Wandelt, K. (1975) Surf. Sci. 50, 479
- Fadley, C. S. und Shirley, D. A. (1968) Phys. Rev. Lett. 21, 980
- Feibelman, P. J. und Eastman, D. E. (1974) Phys. Rev. B 10, 4952
- Feuerbacher, B. und Fitton, B. (1973) Phys. Rev. Lett. 30, 923
- Feuerbacher, B. und Christensen, N. E. (1974) Phys. Rev. B 10, 2373
- Feuerbacher, B. und Willis, R. F. (1976) Phys. Rev. Lett. 37, 446
- Fletcher, G. C. (1952) Proc. Phys. Soc. Lond. A 65, 192
- Forstmann, F. (1970) Z. Phys. 235, 69
- Gartland, P. O. und Slagsvold, B. J. (1975) Phys. Rev. B 12, 4047
- Gold, A. V., Hodges, L., Panousis, P. T. und Stone, D. R. (1971) Int. J. Magn. 2, 357
- Hansson, G. V., Flodström, S. A. und Hagström, S. B. M. (1976) in: Proceedings of an Int. Symposium of Photoemission, (ESA SP-118, Rev. 1), Nordwijk, The Netherlands, ed. R. F. Willis, B. Feuerbacher, B. Fitton, C. Backx
- Haydock, R., Heine, V., Kelly, M. J. und Pendry, J. B. (1972) Phys. Rev. Lett. 29, 868
- Heimann, P. und Neddermeyer, H. (1976) J. Phys. F 6, L257
- Heimann, P., Neddermeyer, H. und Roloff, H. F. (1976) Phys. Rev. Lett. 37, 775
- Heimann, P. und Neddermeyer, H. (1977) J. Phys. F 7, L37
- Heimann, P., Neddermeyer, H. und Roloff, H. F. (1977) J. Phys. C 10, L17
- Heisenberg, W. (1928) Z. Phys. 49, 619
- Hodges, C., Ehrenreich, H. und Lang, N. D. (1966) Phys. Rev. 152, 505
- Höchst, H., Goldmann, A. und Hüfner, S. (1976) Z. Phys. B 24, 245

- Hubbard, J. (1963) Proc. Roy. Soc. Lon. A 276, 238
- Hubbard, J. (1964) Proc. Roy. Soc. Lon. A 277, 237, ebenso
A 281, 401
- Hüfner, S. und Wertheim, G. K. (1974) Phys. Lett. A 47, 349
- Janak, J. F., Williams, A. R. und Moruzzi, V. L. (1975) Phys.
Rev. B 12, 5410
- Kane, E. O. (1962) Phys. Rev. 127, 131
- Kane, E. O. (1964) Phys. Rev. Lett. 12, 97
- Kemeny, P. C. und Shevchik, N. J. (1975) Solid State Commun.
17, 255
- Ley, L., Kowalczyk, S. P., McFeely, F. R. und Shirley, D. A.
(1974) report LBL-2929 (Lawrence Berkeley Lab., Cal.,
1974), unpublished
- Mahan, G. D. (1970) Phys. Rev. 32, 4334
- Marschall, E. (1976) Dissertation Universität München
- Mueller, F. M. (1967) Phys. Rev. 153, 659
- Neddermeyer, H., Roloff, H. F. und Heimann, P. (1974) Proc.
2nd Int. Conf. on Solid Surfaces, 1974, Japan J. Appl.
Phys. Suppl. 2, Pt 2
- Neddermeyer, H., Heimann, P. und Roloff, H. F. (1976) J. Phys.
E 9, 756
- Nguyen, T. T. A., Cinti, R. C. und Choi, S. S. (1976) J. Physique
37, L-111
- Nilson, P. O. und Ilver, L. (1974) Proc. 4.th Int. Conf. Vacuum
Ultraviolet Radiation Physics, ed. E. E. Koch et al.
(Braunschweig: Vieweg-Pergamon), pp 564
- Nilson, P. O. und Ilver, L. (1975) Solid State Commun. 17, 667
- Olson, C. G., Piacentini, M. und Lynch, D. W. (1974) Phys. Rev.
Lett. 33, 644
- Otto, A. und Petri, E. (1976) Solid State Commun., wird ver-
öffentlicht
- Pendry, J. B. (1976) in: Proceedings of an Int. Symp. of Photo-
emission (ESA SP-118, Rev. 1), Nordwijk, The Nether-
lands, ed. R. F. Willis, B. Feuerbacher, B. Fitton,
C. Backx
- Pessa, M., Heimann, P. und Neddermeyer, H. (1976) Phys. Rev.
B 14, 3488
- Pierce, D. T. und Spicer, W. E. (1972) Phys. Rev. B 6, 1787

- Roloff, H. F. (1977) Dissertation Universität München
Roloff, H. F. und Neddermeyer, H. (1977) Solid State Commun.
21, 561
- Schaich, W. L. und Ashcroft, N. W. (1971) Phys. Rev. B 3, 2452
Shirley, D. A. (1972) Phys. Rev. B 5, 4709
Shockley, W. (1939) Phys. Rev. 56, 317, und Referenzen darin
Singh, M., Wang, C. S. und Callaway, J. (1975) Phys. Rev. B 11,
287
- Slater, J. C. (1936) Phys. Rev. 49, 537, ebenso 49, 931
Slater, J. C. (1953) Rev. Mod. Phys. 25, 199
Smith, N. V. (1974) Phys. Rev. B 9, 1365
Smith, N. V. und Mattheiss, L. F. (1974) Phys. Rev. B 9, 1341
Smith, N. V., Wertheim, G. K., Hüfner, S. und Traum, M. M.
(1974) Phys. Rev. B 10, 3197
Smith, N. V., Traum, M. M. und DiSalvo, F. J. (1974) Solid
State Commun. 15, 211
- Sokoloff, J. B. (1975) J. Phys. F 5, 528
Spicer, W. E. (1958) Phys. Rev. 112, 114
Stoner, E. C. (1936) Proc. Roy. Soc. Lond. A 154, 656
Stoner, E. C. (1938) Proc. Roy. Soc. Lond. A 165, 372
Szalkowski, F. J. und Megerle, C. A. (1974) Phys. Lett. A 48,
117
- Takigawa, T., Kamaki, K. und Fujimoto, F. (1973) Z. Naturf.
28 A, 662
- Tawil, R. A. und Callaway, J. (1973) Phys. Rev. B 7, 4242
Tegart, W. J. (1959) The Electrolytic and Chemical Polishing
of Metals, Pergamon Press Ltd.
- Traum, M. M. und Smith, N. V. (1974) Phys. Rev. B 9, 1353
Turtle, R. R. und Callcott, T. A. (1975) Phys. Rev. Lett. 34,
86
- Turtle, R. R. und Liefeld, R. J. (1973) Phys. Rev. B 7, 3411
Wang, C. S. und Callaway, J. (1974) Phys. Rev. B 9, 4897
Williams, P. M., Lathan, D. und Wood, J. (1975) J. Electr.
Spectr. 7, 281
- Williams, P. M., Butcher, P., Wood, J. und Jacobi, K. (1976)
Phys. Rev. B 14, 3215
Willis, R. F., Feuerbacher, B. und Fitton, B. (1976) Solid
State Commun. 18, 1315

- Wohlfarth, E. P. (1938) Proc. Roy. Soc. A 165, 372
Wohlfarth, E. P. (1939) Proc. Roy. Soc. A 169, 339
Wohlfarth, E. P. (1953) Rev. Mod. Phys. 25, 211

Peter Heimann

24. 9. 47 geb. in Straubing, Niederbayern
- 1953-1959 St. Jakobs Volksschule Straubing
- 1959-1963 Staatliche Realschule Straubing mit Abschluß
der Mittleren Reife
- 1963-1967 Ludwigsgymnasium Straubing
- 1967 Abitur
- 1969 Beginn des Studiums der Physik an der Universität
München
- 1974 Diplom-Hauptprüfung an der Universität München
- ab 1974 Mitarbeit im Sonderforschungsbereich 128 (Elementare
Anregungen an Oberflächen)

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Neddermeyer für die Anregung zu dieser Arbeit, für die engagierte Förderung und für zahlreiche wertvolle Diskussionen. Meinem Mitarbeiter Herrn H. F. Roloff danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. A. Faessler und Herrn Prof. Dr. J. Peisl danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Bross gilt mein Dank für viele hilfreiche Diskussionen, ebenso Herrn Dr. E. Marschall für die Überlassung der Ergebnisse seiner Dissertation und für wertvolle Diskussionen.

Mein Dank gilt auch Mitgliedern der Sektion Physik und des Sonderforschungsbereiches 128 (Elementare Anregungen an Oberflächen).

Die Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 128 (Elementare Anregungen an Oberflächen) von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

